Physikalische Zeitschrift

Begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgegeben von

Prof. Dr. **P. Debye** in Leipzig und Prof. Dr. **R. Seeliger** in Greifswald

---

DREIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG
1932

Mit 10 Tafeln

Verlag von S. Hirzel in Leipzig
1932

530.5
P5691
v.33
WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.
Printed in Germany.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 1 — 1. Januar 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 3 am 14. Januar 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Mecke, Bandenspektroskopie und Photochemie. S. 1.

Originalmitteilungen:

R. Gans, Zur Theorie der Magnetisierungskurve isotroper Ferromagnetika in mittleren und starken Feldern. (Vorläufige Mitteilung.) S. 15.

L. Bergmann, Über die Einwirkung von polarisiertem Licht auf Sperrschicht-Photozellen. (Vorläufige Mitteilung.) S. 17.

J. Malsch, Über die Absorption von Dipolflüssigkeiten und Elektrolytlösungen im Gebiet kurzer elektrischer Wellen. S. 19.

G. Scatchard, Die Anwendung der Debyeschen Elektrolyttheorie auf konzentrierte Lösungen. S. 22.

O. Reinkober, Die Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften dünner Quarzfäden. S. 32.

J. G. Kirkwood, Einfluß der Quantisierung auf die Berechnung von Virialkoeffizienten. S. 39.

H. Mache, Anwendung von Ähnlichkeitsbetrachtungen auf die Strömung der Elektrizität in Gasen. S. 43.

Vorträge u. Diskussionen des VII. Deutschen Physikertages in Bad Elster, vom 13.—18. September 1931:

H. Küstner, Der Absorptionssprung an den L-Bandkanten der Schwerelemente. S. 46.

R. Mecke, Zur Frage der Atomgewichtsnormalen. S. 49.

Besprechungen. S. 50.

Personalien. S. 56.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bandenspektroskopie und Photochemie.

Von R. Mecke.

Die Ergebnisse der Bandenspektroskopie, über die ich an dieser Stelle bereits zweimal zusammenfassend berichten durfte (1), konnten bei den Untersuchungen chemischer Lichtreaktionen derartig erfolgreich angewendet werden, daß besonders bei der wichtigen Frage des Primärprozesses von einer prinzipiellen Klärung der Sachlage durch die Bandenspektroskopie gesprochen werden kann. Über diese erfreulichen Erfolge soll diesmal kurz referiert werden[1]).

Unsere heutigen Anschauungen über das Wesen der Photoreaktionen basieren ja bekanntlich auf dem Äquivalentgesetz — Umsatzenergie $= h\nu$ —, das von Einstein 1905 (18) zunächst nur auf photoelektrische Erscheinungen angewandt, dann später — 1912 — (19) aber auch auf photochemische Umsetzungen ausgedehnt wurde. Da aber schon 1908 Stark (20) die Vermutung aussprach, daß bei solchen Lichtreaktionen der absorbierte Lichtbetrag als „$h\nu$" auf die reagierenden Moleküle übertragen wird, so wird es häufig als „Stark-Einsteinsches Äquivalentgesetz" nach beiden Forschern benannt. Bei seiner grundlegenden Bedeutung hatte es zunächst zur Folge, daß wir heute allgemein gewohnt sind, chemische Umsetzungsenergien, die irgendwie mit spektroskopischen Erscheinungen verknüpft sind, in vier verschiedenen Energieeinheiten zu messen, nämlich neben der bisher in der Chemie üblichen Einheit der Kcal/Mol auch noch in Frequenz-(Wellenzahlen cm^{-1}) resp. Wellenlängeneinheiten (A.E.) und schließlich noch in Spannungswerten (Volt) einer hierzu äquivalenten Elektronenstoßenergie[1]). Da es aber ganz ins Belieben des einzelnen Forschers gestellt ist, welche der vier Einheiten er bei seinen Arbeiten vorwiegend benutzt, so möchte ich den folgenden Ausführungen eine kleine Tabelle (Fig. 1)[1]) an die Spitze stellen, die den schnellen Vergleich zwischen diesen vier Energieeinheiten ermöglicht und die sofort zeigt, welche Energiebeträge in den einzelnen Spektralbezirken als „Äquivalent" zur Verfügung stehen.

Das Stark-Einsteinsche Äquivalentgesetz wird nun in der Photochemie unter Zugrundelegung der Lichtquantenhypothese häufig dahingehend formuliert, daß für jedes absorbierte Lichtquant $h\nu$ ein, evtl. auch mehrere Moleküle zur Reaktion gelangen sollen, d. h. das sog. Güteverhältnis der Reaktion (= Anzahl der umgesetzten Moleküle pro absorbiertes $h\nu$) soll eins resp. ganzzahlig sein. Das Gesetz ist in dieser Fassung auch Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen und Diskussionen gewesen, auf die

1) Siehe auch Ref. in Trans. Far. Soc. **29**, 359, 1931.

1) Es ist 8106 cm^{-1} = 1 Volt = 23,05 Kcal/Mol.

hier jedoch nicht im einzelnen eingegangen werden kann. Ich muß hier auf die entsprechenden Kapitel in den Handbüchern der Physik (8—10) verweisen, besonders auch auf den Tagungsbericht der Faraday Society, die dieses Gesetz im

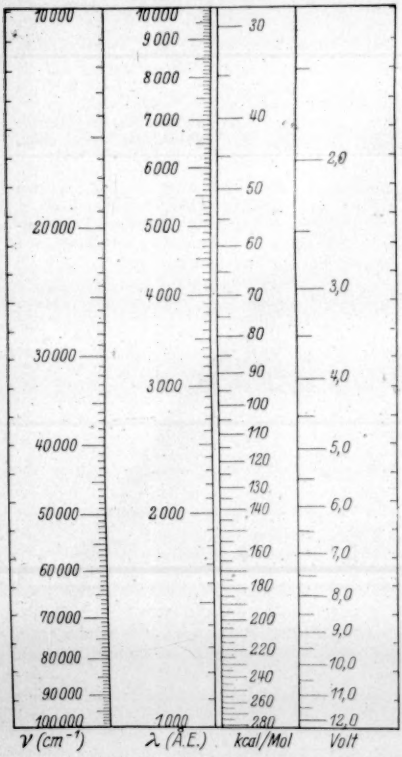


Fig. 1. Energieäquivalente.

Jahre 1925 zum Verhandlungsthema gewählt hatte (12, 13). Alle Untersuchungen haben aber gezeigt, daß das Äquivalentgesetz in dieser strengen, anfangs wohl auch kaum beabsichtigten Form nur als Ausnahme gültig sein kann. Ich möchte es deswegen hier so formulieren, daß auf jedes absorbierte Lichtquant $h\nu$ ein, aber auch nur ein Molekül in einen derartigen Zustand versetzt wird, daß es entweder in sich oder mit anderen Molekülen zu reagieren vermag. In dieser Fassung, die die strenge Gültigkeit des Gesetzes auf den Primärprozeß der Absorption beschränkt, sagt es zunächst nicht viel mehr aus als der bekannte Bohrsche Ansatz (1913), es knüpft sich aber daran doch die Forderung, daß in all den Fällen, wo ein Güteverhältnis größer oder kleiner als eins vorliegt — und das ist wie gesagt bei den meisten Reaktionen der Fall — eine sehr genaue Untersuchung der Folgereaktionen einzusetzen hat. Die Zahl der Möglichkeiten ist dabei in der Regel keineswegs gering und so gibt es auch heute noch Schwierigkeiten genug. Uns interessieren hier nur die spektroskopischen Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, damit eine photochemische Umsetzung überhaupt erfolgen kann. Allgemeine, für alle Photoreaktionen gültige Regeln lassen sich leicht aufstellen.

Voraussetzung ist selbstverständlich, daß Licht absorbiert wird (Grotthus-Drapersches Gesetz). Darüber hinaus verlangt aber das Äquivalentgesetz, daß das absorbierte Lichtquant als $E = h\nu$ zum mindesten denjenigen Energiebetrag besitzt, der der photochemischen Aktivierungsenergie der Primärreaktion entspricht, und damit geht es über das Bunsen-Roscoe-Gesetz hinaus, das lediglich Proportionalität zwischen absorbierter Energie und Reaktionsausbeute verlangte. Wir erwarten daher bei allen photochemischen Reaktionen bei Bestrahlung mit verschiedenfarbigem Licht im Spektrum eine ziemlich scharf begrenzte langwellige Schwelle, bei der die Reaktion erst einzusetzen beginnt. Ihre genaue Festlegung wäre also für die Deutung der Primärreaktion von ausschlaggebender Bedeutung, doch ist ihre experimentelle Bestimmung durchaus nicht leicht durchführbar. Oft kann nämlich die langwellige Schwelle durch das Aufhören der Molekülabsorption nur vorgetäuscht werden. Man würde sie aber wieder erhalten, wenn man Moleküle beimischt, die in der entsprechenden Gegend absorbieren, und man hätte dann den Fall der sog. sensibilisierten Photoreaktion, wofür mehrere gut gesicherte Beispiele vorliegen. Erst wenn man sicher ist, daß trotz ausreichender Absorption die Reaktion aufhört, kann man diese langwellige Schwelle energetisch mit der Aktivierungswärme der Primärreaktion identifizieren. Das Vorhandensein einer solchen langwelligen Reaktionsschwelle ist aber nicht das einzige spektroskopische Charakteristikum des Äquivalentgesetzes. Die Erfahrung lehrt uns, daß die Moleküle durch Lichtabsorption in einen ganz besonders aktivierten Zustand versetzt werden müssen, damit sie überhaupt fähig zu einer Photoreaktion werden. Sie fordert weiter, daß die so aktivierten Moleküle mit anderen reaktionsfähigen Molekülen zusammentreffen müssen, denn streng „monomolekulare" Reaktionen, bei denen lediglich diejenigen Moleküle umgesetzt werden, durch die Licht absorbiert worden war, gehören zu den Seltenheiten

(Sterische Strukturänderungen, Isomerenumwandlungen, einfache Zerfälle). Welcher Art die durch dieses Zusammentreffen ausgelösten Folgereaktionen sein können, ist eine Frage mehr chemischer Natur, die uns hier weniger interessiert. Meistens gibt uns schon das Güteverhältnis darüber erschöpfende Auskunft, denn dieses Güteverhältnis ist lediglich bedingt durch die Anzahl, Art und Reihenfolge der Sekundärreaktionen. Es kann daher leicht Werte bis zu 10^6—10^9 annehmen (Kettenreaktionen nach Bodenstein), aber auch Werte kleiner als 1 sind möglich, nämlich dann, wenn Störprozesse die aktivierten Moleküle schon vorher wieder beseitigen.

Unsere Diskussion soll sich aber vorwiegend auf die Frage konzentrieren, wie es kommt, daß ein zunächst reaktionsträges Molekül durch Absorption eines bestimmten Lichtquantes $h\nu$ in einen reaktionsfähigen Zustand gebracht werden kann, und durch welche besonderen Eigenschaften dieser aktivierte Zustand ausgezeichnet sein muß, damit sich Folgereaktionen daran anschließen können. Die oftmals beobachtete Tatsache der „sensibilisierten" Photoreaktionen läßt bereits erkennen, daß sich hier im Laufe der Zeit zwei Vorstellungen ausbilden mußten:

1. Es findet primär eine echte photochemische Zersetzungsreaktion statt, indem durch die Lichtabsorption direkt das Molekül in Bruchstücke zerlegt wird, die sich nicht rekombinieren, sondern zusammen mit anderen Molekülen andere Endprodukte bilden.

2. Die Moleküle werden durch die Lichtabsorption lediglich „aktiviert", d. h. angeregt. Sie können dadurch eine andere, mehr reaktionsfähige Struktur erhalten haben, die evt. auch zu einer Sekundärzersetzung des aktivierten Moleküls führt. Oder aber sie spielen mit ihrem Energieüberschuß wie im Falle der sensibilisierten Photoreaktionen nur die Rolle der Energievermittler.

Die Zersetzungstheorie dürfte auf die Arbeiten von E. Warburg (21) über die photochemische Umwandlung von *HBr* und *HJ* zurückgehen, während sich die Anregungstheorie für die gleiche Reaktion bei Stern und Volmer (22) findet. Für beide Vorstellungen lassen sich auch noch eine ganze Reihe anderer Beispiele bringen, beide Vorstellungen dürften also gesichert sein und wir haben uns lediglich zu fragen, welche Kennzeichen liegen in dem einen Fall der Molekülzersetzung, welche im anderen der Molekülanregung vor. Wenn ich im folgenden diese Frage diskutiere, liegt es in der Natur der Dinge, daß ich mich dabei vorwiegend auf die Photoreaktionen in Gasen beschränken muß, denn nur bei diesen kann heute auf Grund der vielen Erkenntnisse, die wir in den letzten Jahren über den Aufbau der Bandenspektren erhalten haben, der Absorptionsprozeß im einzelnen verfolgt werden.

Photoreaktionen mit angeregten Molekülen.

Fragen wir zunächst, was bei der Absorption von Licht in einem Molekülgas geschieht, so erinnere ich an die Tatsache, daß die Molekülenergie sich zusammensetzt aus der Rotationsenergie, der Kernschwingungsenergie und der Elektronenenergie, ferner noch an den Bohrschen Satz, nach dem die absorbierte, resp. emittierte Frequenz einer Spektrallinie durch die Änderung dieser drei Energieanteile bestimmt wird. Ändert sich nur die Rotationsenergie, so entstehen die sog. reinen Rotationsspektren, deren Spektralgebiet das ferne Ultrarot oberhalb von 20 bis 30 μ ist. Wir werden daher photochemische Prozesse, die lediglich auf eine Änderung der Rotationsenergie zurückzuführen sind, unter gewöhnlichen Umständen nie beobachten können — auch wenn sie prinzipiell möglich wären —, da die diesen Wellenlängen entsprechende Energie ($< 1{,}5$ Kcal/Mol) die durchschnittliche Wärmeenergie nur unbeträchtlich überschreitet. Aber auch die gleichzeitige Änderung der Kernschwingungsenergie — es entspricht dies den sog. Rotationsschwingungsbanden im nahen Ultraroten — kann keine Photoreaktion einleiten, da für eine solche ganz wesentliche Momente, die ein aktiviertes, d. h. reaktionsfähiges Molekül besitzen muß und die wir noch kennen lernen werden, hier fehlen. Und so kommen wir zu dem ersten spektroskopischen Schluß, daß eine Photoreaktion erst durch eine Umlagerung von Elektronen (die auch zu einer Zersetzung führen kann, aber nicht muß) eingeleitet werden kann. Der dieser Elektronenumlagerung entsprechende Energiebetrag überschreitet nun in Gasen im allgemeinen — wie die Erfahrung uns gelehrt hat — den Wert von 25—30 Kcal/Mol, so daß wir auch rein spektroskopisch die bekannte Regel erhalten, daß nur sichtbares oder ultraviolettes Licht photochemisch wirksam ist.

Noch ein zweites notwendiges Kriterium für das Einsetzen einer Photoreaktion können wir aufstellen: den Verlust der Fluoreszenzfähigkeit des Moleküles. Ein einfaches, allgemein bekanntes Beispiel zeigt dieses. Nehmen wir ein stark fluoreszierendes Gas (z. B. *Hg*- oder J_2-Dampf) und mischen wir diesem reaktionslose Gase (*He*, *A*, N_2) bei, so wird mit zunehmendem Fremdgasdruck die Fluoreszenz immer stärker ausgelöscht. Die Erklärung dieser Tatsache ist leicht: Durch Lichtabsorption wird das Molekül oder Atom in ein höheres, angeregtes Energie-

niveau emporgehoben, von wo es im verdünnten Gas bei einer mittleren Lebensdauer von etwa 10^{-8} sek. bald wieder unter Lichtemission in den Grundzustand zurückkehrt. Wächst aber die Zahl der Zusammenstöße mit anderen Gasmolekülen so, daß Stöße noch innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes erfolgen, so geht diese Fluoreszenzfähigkeit teilweise verloren, um so stärker, je größer der Gasdruck wird. In diesem Falle der reaktionslosen Gase geht die Anregungsenergie selbstverständlich in allgemeine Wärmeenergie über. Mischen wir aber reaktionsfähige Gase (H_2, O_2) bei und sind die aufgenommenen Energieen groß genug, so tritt eine Photoreaktion ein. Wir sehen also das äußere Kennzeichen einer solchen Photoreaktion über „angeregte" Moleküle mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 10^{-8} Sek. in der partiellen Auslöschung der Fluoreszenz, ziehen aber weiter den Schluß, daß die Quantenausbeute in diesem Falle oft sehr klein (< 1), jedenfalls sehr stark vom Gesamtgasdruck abhängig sein muß. Diese Druckabhängigkeit läßt sich auch durch eine einfache Formel zum Ausdruck bringen. Wir bezeichnen mit γ die Quantenausbeute der Primärreaktion, d. h. die Anzahl angeregter Moleküle, die pro $h\nu$ mit den Molekülen M reagieren (Maximum = 1). Ferner soll — wie es in der Reaktionskinetik üblich ist — $k[M]$ die Anzahl der pro Sekunde erfolgreichen Zusammenstöße bedeuten, die zu der Photoreaktion führen und schließlich sei τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküles, nach dem es reaktionslos, entweder durch Fluoreszenz oder durch erfolglose Zusammenstöße, in den Grundzustand zurückkehrt. Die Quantenausbeute γ ist dann gegeben durch

$$\gamma = \frac{(\tau k)\,[M]}{1 + (\tau k)\,[M]}.$$

Es kann also vorkommen, daß bei gewöhnlichem Druck die mittlere Lebensdauer und die Anzahl

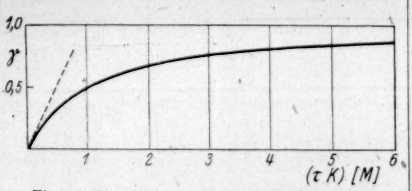


Fig. 2. Quantenausbeute des Primärprozesses.

der erfolgreichen Stöße groß genug ist ($(\tau k)\,[M] \gg 1$), daß praktisch jedes angeregte Molekül reagiert und die Ausbeute 1 erreicht wird. Erniedrigt man aber den Druck (kleines $[M]$), so sinkt diese Ausbeute, zunächst nur langsam, später schneller, bis sie zuletzt proportional zu $(\tau k)\,[M]$ wird (Fig. 2). Wir können diese einfache Formel auch noch etwas abändern für den oft eintretenden Fall, daß das Reaktionsgas mit einem indifferenten Gas gemischt ist. Für diesen Fall führen wir die mittlere Lebensdauer τ_0 des Moleküls ein, nach der es nur durch Ausstrahlung in den Grundzustand zurückkehren kann (Fall extremer Verdünnung). Analog sei c wieder die Gesamtzahl der Stöße, durch die das Molekül den angeregten Zustand entweder infolge einer Reaktion oder durch Rückkehr in den Grundzustand verläßt. $[p]$ sei der Gesamtgasdruck. Jetzt ist

$$\gamma = \frac{(\tau_0 k)\,[M]}{1 + (\tau_0 c)\,[p]}$$

und hier wird die Ausbeute der Primärreaktion stets kleiner als 1 sein. Beide Formeln zeigen aber, daß zwei Möglichkeiten bestehen, die Quantenausbeute bei Reaktionen mit angeregten Molekülen zu steigern, einmal durch Steigerung der Lebensdauer τ eines Anregungszustandes, dann aber auch durch Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes der miteinander reagierenden Moleküle (Vergrößerung von k). Beide Fälle kommen praktisch vor.

Neben den angeregten Zuständen mit kurzer Lebensdauer kennen wir bekanntlich spektroskopisch auch solche mit Lebensdauern von etwa 10^{-2} bis 10^{1} Sek., die sog. „metastabilen" Moleküle oder Atome. Ihre Lebensdauer ist so groß, daß sie jedenfalls eine große Anzahl von Zusammenstößen mit anderen Molekülen ungeschädigt überleben können. Andererseits kommt eine Fluoreszenz, d. h. Rückkehr zum Grundzustand unter Lichtausstrahlung, bei ihnen nur unter extremen Bedingungen (äußerst kleiner Gasdruck) in Betracht, da diese Übergänge eben wegen der großen Lebensdauer „verboten" sind. Mit solchen, nicht fluoreszenzfähigen Molekülen können wir daher die photochemischen Ausbeuten stets gewaltig steigern, vorausgesetzt, daß wir sie leicht erzeugen können. Das klassische Beispiel hierfür ist der Quecksilberdampf. Dieser wird durch Einstrahlung von λ 2536 vom Grundzustand ^1S zum $^3P_1$-Zustand angeregt, aber unmittelbar unter diesem Energieniveau, und daher durch Molekülzusammenstöße leicht erreichbar, befindet sich der metastabile $^3P_0$-Zustand (λ 2656). Rückkehr von hier aus zum Grundzustand durch Ausstrahlung ist kaum wahrscheinlich. Findet also über die Einstrahlung von λ 2536 (Resonanzlampe) eine Anreicherung solcher metastabiler Atome statt, so liegen die Verhältnisse für eine Energieübertragung von 107 Kcal/Mol denkbar günstig. Allgemein bekannt dürfte die photochemische Darstellung von H-Atomen durch eine solche „Hg-Sensibilisierung" nach Cario und Franck (23) sein.

Ob nun diese Zersetzung von H_2 (101 Kcal) direkt erfolgt ($Hg' + H_2 = Hg + 2H$) oder über eine Zwischenreaktion der Hydridbildung $Hg' + H_2 = HgH + H + 14$ Kcal, die spektroskopisch durch das Auftreten der HgH-Banden gesichert ist und die zuerst von Compton (25) vorgeschlagen und dann von Gaviola, Wood (24), Beutler und Rabinowitsch (26) u. a. weiterverfolgt worden ist, ist hier gleichgültig. Wichtig ist lediglich die Tatsache, daß unmittelbar unter $^3P_1$ (λ 2536) ein metastabiler Zustand existiert, der eine leichte Anreicherung solcher Atome ermöglicht und dadurch eine große Quantenausbeute gewährleistet[1]). Quecksilberdampf ist aber auch für andere Reaktionen ein wichtiger Sensibilisator, z. B. bei der photochemischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen oder bei der Wasserzersetzung nach dem Schema $Hg' + H_2O = HgH + OH + 2$ Kcal, notwendig ist nur, daß die Wärmetönung der Primärreaktion nicht erheblich größer als 107 Kcal, oder im Falle einer Hydridbildung HgH nicht größer als 115 wird. Z. B. sollten weder Sauerstoff noch Methan durch Licht sehr leicht zersetzbar sein, da die Atome hier erheblich fester gebunden sind (O_2 118 Kcal, $CH_4 \sim$ 115 Kcal (Mecke (35)). Andererseits hat man bei photochemischen Untersuchungen mit der Quecksilberlampe auch vorsichtig zu sein, daß die zur Verwendung kommenden Gase nicht mit Quecksilberdampf verunreinigt sind.

Aber auch Moleküle können metastabile Zustände besitzen. Das beste Beispiel ist hier der aktive Stickstoff[2]), der nach der Bildung aus N-Atomen einen metastabilen Zustand mit einem Energievorrat von rund 190 Kcal darstellt. Seine große Reaktionsfähigkeit wird hierdurch leicht verständlich, für echte photochemische Umsetzungen kommt er allerdings wegen des ungünstigen Erzeugungsbereiches ($< \lambda$ 1500) kaum in Betracht. Einen ähnlich hohen metastabilen Zustand besitzt ferner der Wasserstoff (H_2, $^3\Sigma$ = 270 Kcal, λ 1050). Auch er spielt deshalb in der Photochemie eine untergeordnete Rolle, zumal da H-Atome als reaktionsfähige Partner leichter zu erhalten sind (101 Kcal, λ 2800).

Als neu möchte ich in die Liste der metastabilen Moleküle angeregten Sauerstoff mit außergewöhnlich niedrigem Energievorrat aufnehmen. Der Übergang vom Grundzustand aus ist in den sog. atmosphärischen Sauerstoffbanden ($^3\Sigma$—$^1\Sigma$) gut bekannt geworden. Seine mittlere Lebensdauer ($^1\Sigma$) wurde jetzt von uns zu rund 7 Sek. abgeschätzt (Childs und Mecke (34)), die Anregungswellenlänge liegt bei λ 7600, also etwa an der langwelligen Grenze, bei der überhaupt noch photochemische Reaktionen beobachtet worden sind. „Aktiver" Sauerstoff vermag daher nur Reaktionen auszulösen, deren Wärmetönung kleiner als der dieser Wellenlänge entsprechende Energiebetrag (37 Kcal) ist. Ein solcher Fall ist die Zersetzung von Ozon ($D = 25$ Kcal), so daß derartig angeregter Sauerstoff bei der photochemischen Ozonzersetzung in den höheren Schichten der Atmosphäre zusammen mit der ultravioletten Ozonabsorption eine Rolle spielen kann (Mecke (33)).

Die weitere stets sehr zu beachtende Möglichkeit, die Ausbeuten photochemischer Reaktionen mit angeregten Molekülen zu steigern, liegt in einem eigenartigen Resonanzgesetz begründet, das wellenmechanisch von Kallman und London (36), Wigner (37), de Kronig (38) u. a. untersucht worden ist. Wiederum hat in vielen Fällen das Experiment uns gezeigt, daß der Nutzeffekt einer Energieübertragung durch Stoß um so größer wird, je weniger Energie aus der Translationsbewegung (= nicht gequantelter Energie) entnommen oder in sie umgesetzt wird, — oder chemisch ausgedrückt —, je kleiner die Wärmetönung der Stoßreaktion gemacht werden kann[1]). Daneben gelten noch gewisse Auswahlregeln, die hier bei chemischen Reaktionen wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung sind. Nehmen wir z. B. ein Gemisch von Quecksilber- und Natriumdampf und bestrahlen dasselbe mit einer Quecksilberlampe (λ 2536) so wird das Linienpaar des Natriums $\lambda\lambda$ 4423/4420 (7^2S—2^2P_i) in „sensibilisierter" Fluoreszenz bevorzugt ausgestrahlt, weil seine Anregungsenergie ($1^2S \rightarrow 7^2S$) mit der Energie des photochemisch angeregten Quecksilberatoms nahezu übereinstimmt (Beutler und Josephy (40)). Führen wir aber das angeregte $^3P_1$-Atom des Quecksilbers durch Beimischung von N_2 (dieses nimmt den Energieüberschuß als Schwingungs- und Rotationsenergie durch Resonanz besonders leicht auf) vorwiegend in den metastabilen $^3P_0$-Zustand über, so erscheint jetzt an Stelle von $\lambda\lambda$ 4423/4420 das Linienpaar $\lambda\lambda$ 4752/4748 (5^2S—2^2P_i) bevorzugt, da $5^2S\,Na$ mit $^3P_0\,Hg$ energetisch übereinstimmt. Auch viele der merkwürdigen Leuchterscheinungen des aktiven Stickstoffes lassen sich auf ganz ähnliche Weise durch eine Resonanz bei der Energieübertragung erklären. In all diesen Fällen der sog. sensibilisierten Fluoreszenz wird die durch

1) Von den vielen Untersuchungen von Reaktionen mit der Hg-Resonanzlampe seien die Arbeiten 27—31 erwähnt, wegen einer Reihe amerikanischer Arbeiten s. den Bericht von H. S. Taylor (14).

2) Über „Aktiven Stickstoff", der von Lewis entdeckt, besonders dann von Rayleigh u. a. untersucht wurde, s. den Bericht von Kneser (Ergeb. d. exakt. Naturw. **8**, 229, 1929), ferner als letzte größere Untersuchung die Arbeit von Z. Bay und W. Steiner (32).

1) Ist die Wärmetönung nicht null, so ist die Reaktion nur mit Hilfe von Dreierstößen ausführbar.

den Stoßprozeß übertragene Energie zur Emission einer Spektrallinie verwandt, die somit ein empfindliches Reagens für Resonanzeffekte darstellt. Selbstverständlich kann an deren Stelle auch eine chemische Reaktion mit ähnlichem guten Nutzeffekt eingeleitet werden. Fälle dieser Art haben wir bereits bei der Bildung von Wasserstoffatomen und bei der photochemischen Zersetzung des Wasserdampfes kennengelernt, doch kann ich hier auf die Einzelheiten der Reaktion nicht eingehen. Erwähnen möchte ich nur noch einen wahrscheinlich ganz ähnlich liegenden Fall bei der Ozonbildung im ultravioletten Licht, der bisher noch nicht berücksichtigt worden ist (33). Wie wir später noch sehen werden, kommen für diese Reaktion nur angeregte Sauerstoffmoleküle im Primärprozeß der Absorption in Betracht, und zwar ist bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe die *Hg*-Linie λ 1850, welche vom Sauerstoff stark absorbiert wird, vorwiegend chemisch wirksam. Werden also hierdurch Sauerstoffmoleküle angeregt, so reicht ihre Energie gerade aus, um durch Stoß die nicht angeregten Moleküle in Atome zu spalten (= 118 Kcal) und selbst dabei in den schon erwähnten metastabilen $^1\Sigma$-Zustand ohne Energieüberschuß überzugehen: $O_0'' + O_2 = O_2'(^1\Sigma) + 2\,O$. Ähnlich kommt man auch unterhalb von λ 2020 zu metastabilen Sauerstoffatomen unter gleichzeitiger direkter Ozonbildung: $O_2 + O_2'' = O_3 + O'(^1D)$.

Die Reaktionsschwellen und die dort zur Verfügung stehenden Energien metastabiler Zustände, ferner die durch Resonanz aufzubringenden Spaltungsenergien der Moleküle seien für die soeben besprochenen Elemente nochmals kurz zusammengestellt:

Tabelle I.

	O_2	N_2	H_2	H_2	*Hg*		
λ	7600	1500	1050	—	2656	(2536)	(1850)
Kcal	37	190	270	—	107	(112)	(154)
λ	2400	1350	2800	2550	—	—	—
Kcal	118	210	101	112	—	—	—

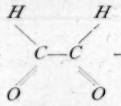
Ob noch andere Moleküle (z. B. die Halogene, bei Jod recht wahrscheinlich) günstig gelegene metastabile Zustände besitzen, und ob ähnliche Überlegungen auch bei Flüssigkeiten und festen Körpern am Platze sind, wissen wir heute noch nicht. Wir sehen aus diesen Tatsachen nur, daß die Anregungstheorie bei ihrer Vielseitigkeit nur nach eingehenden Versuchen angewandt werden darf und daß die *Hg*-Sensibilisation bisher der einzige wirklich auch in Einzelheiten gesicherte Fall ist.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Anregungstheorie der Photochemie bei gewöhnlicher Anregung nur auf kleine und stark druckabhängige Quantenausbeuten anwendbar ist (Kettenreaktionen ausgenommen), daß große Quantenausbeuten jedoch an Resonanzeffekte und an die Existenz metastabiler Zustände geknüpft sind, die optisch zudem nur auf dem Umweg über benachbarte Terme oder in stark verdünnten Gasen bequem erreichbar sind. Welche der beiden Ursachen — Resonanzeffekt oder Metastabilität — die größere Quantenausbeute gibt, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Auf jeden Fall wird in beiden Fällen ein vollständiger Nutzeffekt selten möglich sein, da immer ein Teil des Energievorrates als Wärmeenergie verloren gehen wird.

Es wären jetzt noch die Fälle von Reaktionen zu erwähnen, bei denen die angeregten Moleküle nicht als reine Energievermittler auftreten, sondern bei denen eine Strukturänderung des Moleküles die Hauptrolle spielt. Als wichtiges Ergebnis der Bandenspektroskopie ist nämlich die Tatsache zu buchen, daß wir heute in der Lage sind, aus der Größe der Kernschwingung und des Trägheitsmomentes eindeutig den Bindungscharakter des Moleküles festzulegen, d. h. wir können mit Hilfe einer Bandenanalyse entscheiden, ob — chemisch gesprochen — im Molekül eine Einfach-, Zweifach- oder Dreifachbindung vorliegt und wie diese sich durch Anregung des Moleküles ändert (Kohlrausch, Mecke (42)). Zunächst läßt sich leicht zeigen, daß in den verschiedenen Elektronenzuständen des Moleküles die Bindungsart sehr verschieden sein kann, indem die Zahl der bindenden Elektronen sich von Niveau zu Niveau ändert. Hiermit parallel geht dann stets eine sprunghafte Änderung von Kernfrequenz und Trägheitsmoment. Als besonders charakteristisch für die Bindung hat sich ferner das Produkt aus Kernfrequenzquadrat und Trägheitsmoment — $k = 2\,\pi^2\omega^2 \cdot I$ — herausgestellt. Es ist dies derjenige Arbeitsbetrag, der unter Wahrung des Hookeschen Elastizitätsgesetzes erforderlich wäre, um den Kernabstand der sich bindenden Atome zu verdoppeln. Diese Größe hängt nur von Art und Zahl der Bindungselektronen ab (42). Nehmen wir als Beispiel die zweiatomigen Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, die als Bausteine der organischen Chemie von größter Wichtigkeit sind, so zeigte eine statistische Untersuchung der verschiedenen, hier bekannt gewordenen Anregungsstufen, daß die Werte der Kernfrequenzen, Kernabstände und k-Größen sich sehr eng um die in der Tabelle II angegebenen Durchschnittswerte gruppieren. Greifen wir nun aus diesem Material nur die drei elektronengleichen (isosteren) Moleküle N_2, CO, C_2H_2 heraus, so macht sich bei diesen eine erstaunliche große spektroskopische Ähnlichkeit

bemerkbar. Alle drei Moleküle haben im Grundzustand eine dreifache Bindung und sind dort als Moleküle mit abgesättigten Elektronenschalen ($^1\Sigma$-Terme) mehr oder weniger reaktionsträge. Alle drei Moleküle besitzen aber im Ultravioletten ($< \lambda$ 2200) zwei Absorptionsgebiete, (13) und die Bandenanalyse zeigte, daß hier die Dreifachbindung in eine zweifache Bindung aufspaltet mit unabgesättigten Elektronen ($^3\Pi$ und $^1\Pi$ Terme). Wie sich dabei die Kernfrequenz ändert, zeigt Tabelle III. Eine bekannte Reaktion des Azetylens läßt sich daher wie folgt formulieren:

1. $HC \equiv CH + h\nu \rightarrow HC = CH$

2. $HC = CH + O = O \rightarrow \underset{O=O}{HC=CH} \rightarrow$  $\rightarrow H_2C = O + CO$

Glyoxal Formaldehyd

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den drei Molekülen mit Doppelbindung vor: O_2, H_2CO, C_2H_4, wo durch Absorption diese Bindung in eine Einfachbindung aufspaltet mit ähnlicher Reaktionsfähigkeit. Reaktionen infolge von Aufspaltungen der Mehrfachbindungen sind nun im ganzen organischen Geschehen von universeller Bedeutung und wir sehen hier, wie Photochemie und Bandenspektroskopie Wegweiser sein können für das Verständnis einer ganzen Reihe wichtiger Reaktionen. Besonders in der Farbstoffchemie spielt die Doppelbindung als „Chromophor" die entscheidende Rolle: Kein organischer Farbstoff ohne Doppelbindung. Und die Bandenspektroskopie lehrt uns, daß dieser nur dann „lichtecht" sein kann, wenn durch den Absorptionsprozeß der Bindungscharakter im Molekül nicht geändert wird. Aus dieser mehr skizzenhaften Aufzählung einiger bemerkenswerter Tatsachen folgt also, daß sich hier der Bandenspektroskopie ein Forschungsgebiet eröffnet hat, auf dem wichtige Ergebnisse noch zu erwarten sind.

Photoreaktionen mit primär zersetzten Molekülen.

Unter bestimmten Voraussetzungen ist es — wie zuerst wieder die Erfahrung gelehrt hat — sicherlich auch möglich, daß das Molekül nicht angeregt sondern primär durch den Absorptionsvorgang direkt zersetzt wird. Hierdurch wird dann die Möglichkeit gegeben, spektroskopisch aus der Zersetzungsschwelle Dissoziationsenergien zu bestimmen. Auf diese Tatsache ist wiederholt hingewiesen worden, z. B. schreibt schon 1917 Trautz (44): „Die Aktivierungswärme läßt sich als ein Produkt $\left(\frac{R\,h}{k}\right)\nu$ auffassen, worin ν die im Spektrum tiefstliegende Eigenschwingung der Reaktion ist. Diese Eigenschwingung läßt sich im Spektrum der reagierenden Stoffe wiederfinden und so lassen sich Aktivierungswärmen und Wärmetönungen spektroskopisch bestimmen, sobald man Kriterien hat für die Auswahl der Schwingungszahlen." Auch das heute noch geltende Kriterium hierfür wird am Beispiel des Chlors dort angegeben: „Wählt man nicht den

Tabelle II.

Charakteristische Molekülдaten (Kernfrequenz, Kernabstand, Bindungsgröße) verschiedener Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen (Mittelwerte).

	ω	r	k	
$X \equiv X$	2200 ± 120	$1{,}12 \pm 0{,}03\ 10^{-8}$	79 ± 6 Volt	3×26 Volt
$X = X$	1650 ± 140	$1{,}23 \pm 0{,}04$	54 ± 6	2×27
$X - X$	1025 ± 180	$1{,}50 \pm 0{,}05$	27 ± 7	1×27

Tabelle III.

	Kernfrequenz im				
$X \equiv X$	Grundzustand	Anregungszustand	$X = X$	Grundzustand	Anregungszustand
$N \equiv N$	2345	1720 1680	$O = O$	1555	710
$C \equiv O$	2150	1725 1500	$H_2C = O$	1770	830
$HC \equiv CH$	1975	1710 1365	$H_2C = CH_2$	1623	?

Beginn des Linienspektrums (gemeint sind die Linien des Bandenspektrums, d. Ref.), sondern 465 $\mu\mu$, den Beginn des kontinuierlichen Absorptionsbands, das weit ins Ultraviolett reicht, so kommt man zu der Zerfallswärme des Chlors spektroskopisch berechnet = 61136 cal." Auch auf den Zusammenhang mit der spektroskopischen Reaktionsschwelle einer photochemischen Zersetzung wird bei dieser Gelegenheit hingewiesen: „Man kann Aktivierungswärmen und mithin auch Wärmetönungen bestimmen durch Ermittlung der längstwelligen photochemischen Empfindlichkeitsmaxima. Diese wieder können aus spektralen Messungen entnommen werden, wenn man Kriterien für ihre Auswahl unter den gemessenen Wellen besitzt. Diese Kriterien sind freilich heute noch nicht deutlich zu erkennen." Sie waren es nicht wegen der Unvollkommenheit der spektroskopischen Angaben und so konnte Franck (45) erst 1925 auf der Tagung der Faraday Society in Oxford an dem inzwischen von mir (46) genau analysierten Absorptionsspektrum des Jods diese Kriterien sicher angeben. Sie seien hier kurz wiederholt.

Verfolgen wir eine Serie von Banden, so finden wir, daß sie stets zu einer Stelle im Spektrum hinkonvergiert, an die sich dann ein kontinuierliches Absorptionsspektrum anschließt. Diese Bandenkonvergenzstelle wird nun als Reaktionsschwelle des photochemisch primär zersetzten Moleküles gedeutet, so daß hieraus die Dissoziationsenergie leicht berechnet werden kann. Die Konvergenzstelle konnte beim Jod von mir sehr genau zu λ 4995 festgelegt werden und daß jenseits dieser Stelle im Bereich der kontinuierlichen Absorption primär tatsächlich ein Zerfall in Atome eintritt, ist beim J_2 und beim ähnlich liegenden Fall des Jodwasserstoffes wiederholt nachgewiesen worden, so von Dymond (47), der das eingangs erwähnte notwendige Kriterium für den Eintritt einer Photoreaktion anwandte: Verlust der Fluoreszenzfähigkeit. Denn jenseits der Bandenkonvergenzstelle verschwindet das bei längeren Wellenlängen stark auftretende Fluoreszenzlicht des Joddampfes vollständig. Neben einer nachgewiesenen Drucksteigerung hervorgerufen durch den J-Zerfall wandten Bonhoeffer und Farkas (48) auch ein chemisches Reagens an: Auftreten des sog. cleaning up effektes. Physikalisch wurden der stattgehabte Zerfall von Senftleben (49) durch die Änderung des Wärmeleitvermögens nachgewiesen und spektroskopisch von Turner (50) durch das Auftreten des atomaren Linienspektrums. Gerade die letzte Erscheinung — Nachweis von Atomlinien nach Bestrahlung eines Molekülgases mit verschiedenfarbigem Licht — ist von Terenin (51) zu einer weiteren Bestimmungsmethode von Dissoziationsenergien ausgeübt worden. Auch bei anderen Molekülgasen (Cl_2, Br_2, O_2, H_2 u. a.) sind solche Konvergenzstellen direkt festgestellt worden. Wir können also sagen, daß die Tatsache einer primären photochemischen Zersetzung eines Moleküles in Atome resp. Atomgruppen experimentell gesichert ist. Darüber hinaus werden wir aber auch schließen können, daß das Auftreten eines

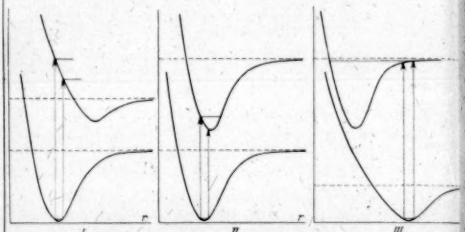


Fig. 3. Potentialkurven, Bindungsfestigkeit wird durch Anregung (I) gelockert, (II) bleibt unverändert, (III) wird verstärkt.

kontinuierlichen, also nicht „gequantelten" Spektrums in einem Molekülgas stets auf eine photochemische Zerfallserscheinung hindeutet.

Es bleibt nun aber noch zu erklären übrig, wie es kommt, daß man in dem einen Spektrum — wie z. B. bei der ultravioletten Absorption des Sauerstoffes — die Konvergenzstelle direkt beobachten kann, bei einer anderen Absorption des gleichen Gases jedoch nicht (rote Absorption von O_2). Auch hierüber kann Franck (45) Auskunft geben: In Fig. 3 sind in bekannter Darstellung die Potentialkurven als Funktion der Kernabstände wiedergegeben, und zwar sowohl für den Grundzustand des Moleküles (untere Kurve) als auch für ein angeregtes Elektronenniveau (obere Kurve). Es sind nun drei Fälle zu unterscheiden: 1. daß durch die Anregung (Elektronenumlagerung) die Bindungsfestigkeit d. h. der Kernabstand des Moleküls stark gelockert wird; 2. daß die Bindungsart nahezu dieselbe bleibt und 3. daß eine Bindungsverfestigung eintritt. Nach Franck-Condon (45a) erfolgt nun die Lichtabsorption momentan, d. h. innerhalb des Bruchteiles einer vollständigen Kernschwingung, so daß innerhalb dieser Zeit sich der Kernabstand des Moleküles nicht wesentlich hat ändern können. Gehen wir daher von wenig schwingenden Molekülen im Grundzustand aus, was bei Absorptionsspektren die Regel ist, so sehen wir sofort, daß bei starker Bindungslockerung wir in ein Energiegebiet hineinkommen, das die Dissoziationsenergie bereits übersteigt. Nach Ausführung der Halbschwingung dissoziiert das Molekül daher sofort und gibt dadurch zu einem kontinuierlichen Spektrum

Veranlassung. Auch bei einer Bindungsverfestigung (III) kommen wir — was vielleicht paradox klingen mag — der Dissoziationsenergie sehr nahe. Nur wenn die Bindungsart die gleiche bleibt (II), resultiert ein gewöhnliches, gequanteltes Schwingungsspektrum. In der Tat sind Konvergenzstellen und kontinuierliche Absorptionen bisher nur bei stark gelockerter Bindung beobachtet worden.

Auch der Extremfall ist möglich, daß nämlich lediglich eine kontinuierliche Absorption beobachtet wird ohne vorgelagertes Bandenspektrum mit Konvergenzstelle. Ich erwähne hier besonders *HJ* nach den Untersuchungen von Bonhoeffer

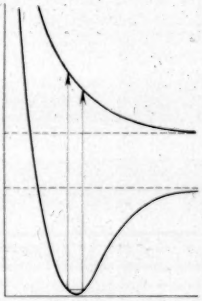


Fig. 4. Potentialkurven beim kontinuierlichen Spektrum.

und Steiner (52) und den Bromphosgenzerfall, der nach H. J. Schuhmacher und P. Bergmann (53) ebenfalls an ein rein kontinuierliches Spektrum geknüpft erscheint. Wir müssen hier annehmen, daß durch die Anregung ein stabiler Bindungszustand des Moleküles überhaupt nicht erreicht werden kann, so daß auf jeden Fall primär Dissoziation eintritt (Fig. 4). Auch photochemisch wird dies gut gestützt. Denn wollte man, wie es damals als Beispiel der Anregungstheorie Stern und Volmer getan haben, hier nur angeregte Moleküle annehmen, so wäre nach dem Vorhergesagten auf Grund der sehr sorgfältigen Messungen von Warburg (21) nicht die volle Quantenausbeute 2 verständlich, die selbst noch bei niedrigen Drucken bestehen bleibt ($HJ + h\nu = H + J$; $H + HJ = H_2 + J$; $J + J = J_2$). Denn wir schließen jetzt, daß eine vollständige Quantenausbeute, d. h. ein ganzzahliges Güteverhältnis im Gegensatz zu sensibilisierten Photoreaktionen nur bei stattgehabtem Primärzerfall zu erwarten ist, und zwar praktisch unabhängig vom Druck. Die Primärreaktion der Zersetzung verläuft monomolekular.

Bisher haben wir noch gar nicht nach den Zerfallsprodukten gefragt, die bei der photochemischen Primärzersetzung entstehen können. Der Fall, an den man zuerst denken sollte — Entstehen gewöhnlicher, unangeregter Atome oder Radikale — kommt nämlich in der Praxis selten vor. So haben Franck-Kuhn (59) bei den Halogenen zeigen können, daß durch die primäre photochemische Zersetzung stets ein normales Atom $^2P_{3/2}$ und ein angeregtes, metastabiles $^2P_{1/2}$ Atom entstehen muß. Wir haben also hier mehr Energie aufgewendet als für die Zersetzung in normale Atome erforderlich gewesen wäre und dieses Mehr an Anregungsenergie muß daher stets von dem Energieäquivalent der Konvergenzstelle abgezogen werden, um die Dissoziationsenergien zu erhalten, die definitionsgemäß sich auf normale Atome beziehen. Es ist nicht immer leicht aus den spektroskopischen Daten die richtigen Spaltungsprodukte zu ermitteln, in der Regel ist aber die Auswahl unter den möglichen Anregungszuständen nicht groß.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine Möglichkeit hinweisen, die bisher bei photochemischen Reaktionen noch nicht berücksichtigt worden ist: Sehr häufig ist bei der photochemischen Zersetzung das angeregte Atom gleichzeitig auch metastabil, so z. B. beim Sauerstoff, wo bei Bestrahlung mit Licht $< \lambda$ 1750 neben dem normalen ^3P-Atom ein metastabiles ^1D Atom (Anregungsenergie 45 Kcal) entsteht. Es sind nun durchaus Fälle denkbar, daß von diesen beiden Atomen nur das metastabile Atom die Reaktion weiter zu leiten vermag, denn es besitzt ja außer seiner atomaren Reaktionsfähigkeit auch noch den Energieüberschuß von 45 Kcal. In diesem Falle hätten wir also eine durch Primärzersetzung eingeleitete Reaktion angeregter Atome. Es müßte untersucht werden, ob sich derartige Reaktionen verwirklichen lassen.

Fälle, bei denen der Absorptionsprozeß normale Atome liefert, sind bei Bandenspektren mit Konvergenzstellen bisher noch nicht beobachtet worden. Nur bei einigen vollständig kontinuierlich absorbierenden Molekülen ist ein derartiger Zerfall wahrscheinlich gemacht, auf jeden Fall gehört er zu den Seltenheiten. Aus diesen Tatsachen können wir photochemisch daher die folgenden Schlußfolgerungen ziehen.

Jenseits der Konvergenzstelle in einem Spektralgebiet, das sich spektroskopisch stets durch eine kontinuierliche Absorption und durch den vollständigen Verlust der Fluoreszenzfähigkeit kennzeichnet, findet selbst noch bei niedrigen Drucken eine photochemische Zersetzungsreaktion mit vollständiger Quantenausbeute statt (ganzzahliges Güteverhältnis, sofern keine Kettenreaktionen vorliegen). Davor gelagert ist aber ein mehr

oder weniger ausgedehnter Spektralbereich, innerhalb dessen eine Primärzersetzung durch Absorption nicht mehr stattfinden kann, in dem aber die Energie noch ausreicht um durch Stoßübertragung d. h. durch Sensibilisierung eine Zersetzung einzuleiten (bimolekulare Primärreaktion). Wie bei den Reaktionen mit gewöhnlich angeregten Molekülen erreichen wir hier aber nur eine teilweise Quantenausbeute, die jedoch mit der Annäherung an die Konvergenzstelle schnell bis zum Maximalwert 1 anwächst. Fig. 5 bringt diese Tatsachen graphisch

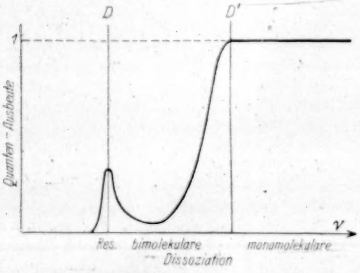


Fig. 5. Schematische Darstellung der Quantenausbeute bei sensibilisierter und bei primärer Zersetzungsreaktion.

zum Ausdruck und für die einfachsten, meistens zu photochemischen Untersuchungen benutzten Gase, bei denen zugleich die spektroskopischen Daten festliegen, seien einige Angaben in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt. Neben der Wellenlänge der Konvergenzstelle (= D') und der absoluten Reaktionsschwelle (= Dissoziationsenergie), ist noch der Beginn der Bandenabsorption (= Anregungsenergie des Moleküls) angegeben, da selbstverständlich auch solche Moleküle zur Stoßübertragung durch Sensibilisation benutzt werden können.

Von den bisher bekannt gewordenen Photoreaktionen haben bei den Halogenen die Verhältnisse immer so gelegen, daß der Primärzerfall gesichert war. Erwähnen möchte ich hier besonders die viel untersuchte Chlorknallgasreaktion $H_2 + Cl_2 + h\nu = 2\,HCl$, die klassische Kettenreaktion mit Quantenausbeuten von etwa 10^6—10^7. Die Schwierigkeiten bei der Deutung dieser Reaktion liegen aber nicht beim Primärprozeß — der dürfte jetzt als Cl_2-Spaltung gesichert sein — sondern vielmehr in den vielen Möglichkeiten bei den zahlreichen Folgereaktionen. Es würde aber zu weit führen, auf Einzelheiten einzugehen und ich möchte daher auf die Berichte der Faraday Soc. (12 13) und auf die letzten Arbeiten von Bodenstein (56, 57) verweisen, der diese Reaktion besonders eingehend untersucht hat. Kürzlich sind bei den Halogenen auch Versuche unternommen worden mit Licht, das langwelliger war als die Konvergenzstelle, und zwar von Jost (58) beim Br_2, von Schuhmacher und Stieger (54) beim J_2 und von Hertel (55) beim Cl_2, die alle ergaben, daß unterhalb der Konvergenzstelle die Reaktion nach anderen Gesetzen verläuft als im Kontinuum. Hingegen sind N_2 und CO als nichtphotoaktiv wohl stets auszuscheiden, auch eine Primärzersetzung von H_2, O_2 oder H_2O kommt nie in Betracht. Die photosensibilisierte Zersetzung dieser Gase ist schon eingehend besprochen worden. Bei Wasserdampf beginnt nach den Untersuchungen von Leifson (60) bei λ 1390 (= 204 Kcal) ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, dem Banden vorgelagert sind. Ganz offensichtlich liegt hier eine Konvergenzstelle vor mit einem Primärzerfall in normale H-Atome und angeregte OH-Moleküle (= 92 Kcal). Dadurch wird die Zersetzungsenergie des Wasserdampfes einmal durch thermische Messungen (115 ± 5 Kcal) (Bonhoeffer und Reichardt (61)), dann optisch durch Hg Resonanz-Sensibilisierung (112 Kcal) (Senftleben und Rehren (62)) und schließlich durch eine Konvergenzstelle (112 Kcal) ziemlich sicher festgelegt. Ich erwähne diese Tatsache hier, um darzutun, daß der so häufig beobachtete Einfluß von Feuchtigkeit auf photochemische Reaktionen wohl selten auf Zersetzungserscheinungen des Wasserdampfes in OH und H zurückzuführen ist. Der Einfluß muß vielmehr als Anlagerungseffekt des H_2O sekundärer Natur sein.

Ich möchte diesen Abschnitt nicht schließen, bevor ich nicht noch mit ein paar Worten auf die älteste und bekannteste Photoreaktion eingegangen bin, auf die $AgBr$-Zersetzung der photographischen Platte und auf ihre Sensibilisierung. Allerdings handelt es sich hier um einen festen Körper (Kristall) und die vorhergehenden Überlegungen sind daher nicht ohne weiteres anwendbar. Immerhin haben alle Versuche bisher festgestellt, daß $AgBr$ durch Licht primär in Ag und Br gespalten wird. Auch die Quantenausbeute 1 einer einfachen Primärreaktion scheint gesichert zu sein (Eggert, Noddack) (63). Wir haben daher das Absorptionsspektrum des festen $AgBr$, welches zusammen mit der Lichtempfindlichkeit ziemlich scharf bei λ 4600 einsetzt, als echtes kontinuierliches Zerfallsspektrum zu deuten.

Um den Vorgang der Sensibilisierung einer photographischen Platte durch Farbstoffe zu deuten, könnte man nun geneigt sein anzunehmen, daß bei der blau-violetten Absorption angeregte Atome entstehen und daß die Einfärbung der Platte mit Farbstoffen lediglich den Zweck ver-

folgt, durch sensibilisierte Verlagerung des Absorptionsspektrums bis zur Zerfallsschwelle in normale Atome vorzudringen. Dieser Fall der echten Sensibilisierung scheint jedoch nicht vorzuliegen. Wahrscheinlicher ist es, daß durch die Färbung Störungen in der Kristalloberfläche des Bromsilberkornes hervorgerufen werden, die die Spaltungsenergie des $AgBr$ tatsächlich herabsetzen. Für diese Annahme spricht spektroskopisch vieles, so die Ähnlichkeit aller Empfindlichkeitskurven mit ziemlich scharfer langwelliger Grenze aber allmählich verlaufender Empfindlichkeitsabnahme nach kurzen Wellen zu, vor allen Dingen aber die Tatsache, daß das Absorptionsspektrum des reinen Farbstoffes nicht mit der Empfindlichkeitskurve übereinstimmt (letztere reicht nach noch viel größeren Wellenlängen), auch die Desensibilisierung (= Verfestigung der $AgBr$-Bindung) wird dadurch verständlich. Wie dem auch sei (s. a. Weigert (13)), auf jeden Fall besteht der Primärprozeß in einer $AgBr$-Spaltung und der Entwicklungsprozeß löst erst später eine Kettenreaktion aus. Wir haben in der photographischen Platte daher das denkbar beste Beispiel: die saubere Trennung des Primärprozesses (Quantenausbeute 1) von den Folgereaktionen (Kettenreaktion des Entwicklungsprozesses) und aus diesem Grunde schon mußte auch diese Reaktion hier erwähnt werden.

Tabelle IV.

	Dissoziationsenergien Kcal/Mol		Grenze der		Beginn der Lichtabsorption
			sensibilisierten Zersetzung	photochemischen Zersetzung	
	D	D'			
Cl_2	57,0	59,5	λ 5000	λ 4780	$\sim\lambda$ 5800
Br_2	45,2	55,6	λ 6300	λ 5100	λ 7600
J_2	35,2	56,8	λ 8050	λ 4995	λ 8000
HCl	101	103,5	λ 2800	λ 2740	λ 2700
HBr	85	95,5	λ 3350	λ 2970	λ 2900
HJ	70	91,5	λ 4070	λ 3100	λ 3100
H_2O	112	204	λ 2550	λ 1390	λ 1800
H_2	101	335 (!)	λ 2800	λ 850	λ 1110
O_2	118	163	λ 2400	λ 1750	λ 2020
N_2	210	?	λ 1350	?	λ 1450
CO	240	285 ?	λ 1200	λ 1000 ?	λ 1550

Photochemische Reaktionen mit „prädissoziierten" Molekülen.

Als Beispiele photochemisch aktivierter Moleküle habe ich — vom H_2O abgesehen — bisher nur zweiatomige Moleküle gebracht, denn bei diesen sind die spektroskopischen Ergebnisse so weit gesichert, daß es in der Regel nicht schwer sein sollte, den photochemischen Primärprozeß sicher festzulegen. Schwierigkeiten bereitet uns aber heute noch die Untersuchung von Spektren mehratomiger Moleküle und so sind denn hier unsere Kenntnisse über Anregungszustände, Konvergenzstellen und Zersetzungsenergien vorläufig noch sehr lückenhaft. Manchmal allerdings können wir bei der photochemischen Reaktion auf diese Kenntnisse verzichten, denn es hilft uns dann — auch ohne die Struktur des Spektrums und seine Deutung im einzelnen zu kennen — eine merkwürdige Erscheinung, die von Henri (64) und seinen Mitarbeitern entdeckt und von ihm „Prädissoziation" genannt worden ist. Die Erscheinung besteht im folgenden. In dem Bandengewirr eines Molekülspektrums findet man manchmal Stellen, an denen plötzlich die Linienstruktur der Banden diffus und verwaschen wird, die Bande also in ein Kontinuum ausartet. Diese Tatsache deutet zweifelsohne wieder auf eine Zerfallserscheinung des Moleküles hin, aber anscheinend doch auf keinen vollständigen Zerfall, denn wir sehen ja noch die gequantelte Energie der Kernschwingung; lediglich die Quantelung der Rotationsenergie ist verschwunden. Zur Deutung dieser Erscheinung möchte ich zunächst darauf aufmerksam machen, daß die Zeitdauer einer Kernschwingung von der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-14} Sek. ist, während ein Rotationsumlauf erst nach einer Zeit von etwa 10^{-11} bis 10^{-12} Sek. beendigt ist. Schließlich sei noch einmal erwähnt, daß die mittlere Lebensdauer eines angeregten Elektronenzustandes etwa 10^{-8} Sek. oder noch länger ist. Berücksichtigen wir nun diese Zeitangaben, so müssen wir also annehmen, daß ein „prädissoziiertes" Molekül nach Ablauf einer Rotation (10^{-11}—10^{-12} Sek.) und erst recht während seines Aufenthaltes im angeregten Zustande (10^{-8} Sek.) bereits vollständig zerfallen ist, noch nicht aber innerhalb des recht kurzen Zeitabschnittes einer Kernschwingung. Wir hätten es also lediglich mit einer anormal gesteigerten Zerfallswahrscheinlichkeit zu tun, nicht mit einer direkten Dissoziation wie beim Primärzerfall durch Absorption. Offensichtlich liegt hier wieder ein Resonanzeffekt vor, und zwar wohl stets ein solcher mit einem unstabilen Elektronenzustande, dessen Potentialkurve kein Minimum aufweist (Fig. 6). Solche „Prädissoziationsvorgänge" sind gerade in letzter Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen und diese haben immerhin zu einer gewissen, wenn auch noch nicht vollständigen Erklärung der merkwürdigen Erscheinung geführt. Sie kann auch häufig zur Bestimmung von Dissoziationsenergien benutzt werden (65, 66, 68, 69) doch lehrt die Figur sofort, daß hier nur eine obere Grenze für diese bestimmt wird (Herzberg (67)) und daß die größte Zerfallsneigung wohl zwischen der Konvergenzstelle der unstabilen Bindung und dem Schnittpunkt der beiden Potentialkurven liegen wird. Über den

Tabelle V.

Prädissoziation.

	Prädissoziation	Kcal	Zerfallsprodukte	Diss. Energ. ber.
NO_2	λ 3800 — λ 3700	75 — 77	$NO + O$	71 Kcal
	λ 2450	116	$NO + O'$	116
SO_2	~ λ 2500	112	$SO + O$	~ 110
ClO_2	λ 3750	76	$ClO + O$	~ 70
S_2	λ 2795	101	$S + S$	101
	λ 2590	109	$S + S'$	?
NH_3	> λ 2260	< 125	$NH_2 + H$	~ 90
H_2CO	λ 2670	107	$HCO + H$	~ 100
Cl_2CO	~ λ 2700	~ 100	$ClCO + Cl$	~ 80
$CH_3(HCO)$	λ 3050	95	$? + H$	~ 100
$C_6H_5(HCO)$	λ 2550	110	$? + H$	~ 100

ganzen Fragenkomplex, der mit der Prädissoziation zusammenhängt, ist kürzlich von Herzberg (7) ausführlich referiert worden, so daß ich hier auf diese Zusammenfassung verweisen kann. Wie sich nun diese durch Resonanz gesteigerte Zerfallsneigung photochemisch auswirkt, kann ich wohl am besten am Beispiel des Stickoxyds erläutern, das photochemisch besonders gut von

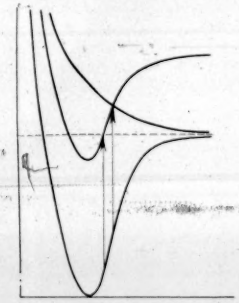


Fig. 6. Prädissoziation.

Norrish (70), spektroskopisch von Henri, Herzberg, mir (64—69) u. a. untersucht worden ist. Die spektroskopischen Moleküldaten sind die folgenden: Das Molekül NO_2, dessen Struktur $O = N — O —$ sein dürfte, spaltet nach den neuesten Werten das erste Sauerstoffatom mit etwa 71 Kcal ab, das zweite aber erst mit 160 Kcal. Prädissoziation ist von λ 3800 (> λ 77 Kcal) bemerkbar, dann ferner noch bei λ 2450 (116 Kcal). Die erste Prädissoziation führt mit einem kleinen Mehraufwand an Energie (4—6 Kcal) zu einem Zerfall in NO und normales O, die zweite Prädissoziation direkt zu NO, aber zu einem angeregten Sauerstoffatom ($O'\,{}^1D$). Der photochemische Befund zeigt nun genau dasselbe: Trotz ausreichender Absorption (das Absorptionsspektrum des NO_2 reicht von λ 7000 bis sehr weit in das Ultraviolette hinein) verursachen die Quecksilberlinien $\lambda\lambda$ 5790, 5770, λ 5461 und λ 4358 noch gar keine Umsetzung des Stickdioxyds, aber schon λ 4046 (= 70,5 Kcal) zeigt infolge „sensibilisierter" Reaktion durch kurzlebig angeregte NO_2-Moleküle eine partielle Quantenausbeute von 0,74. Das theoretisch zu erwartende Güteverhältnis zwei ($NO_2 + h\nu = NO + O$; $NO_2 + O = NO + O_2$) wird jedoch erst in dem Moment beobachtet, wo die Prädissoziationsstelle erreicht wird (beob.: λ 3650: 2,10 $\lambda\lambda$ 3131—2967: 2,07).

Das gleiche Bild bei der Fluoreszenzfähigkeit des Moleküles: dort wo Prädissoziation und volle Quantenausbeute vorhanden ist, (λ 3700) vollständiger Verlust der Fluoreszenzfähigkeit des Moleküles. An diesem ganz typischen Beispiel stellen wir also fest, daß prädissoziierte Moleküle, deren Lebensdauer unter normalen Bedingungen klein gegenüber den Stoßzeiten (10^{-9} Sek.) ist, sich photochemisch so verhalten wie primär dissoziierte Moleküle. Genau wie bei NO_2 dürfte der Fall bei einer ganzen Reihe anderer Moleküle mit Prädissoziation liegen. Es wäre daher äußerst wünschenswert auch andere photochemische Reaktionen, bei denen offensichtlich Prädissoziation vorliegt, mit der gleichen Ausführlichkeit zu untersuchen, wie es beim NO_2 geschehen ist. Daß die Prädissoziation als ein wichtiger photochemischer Primärprozeß in Betracht kommt, haben wohl zuerst Bonhoeffer und Farkas (71) am Beispiel des Ammoniaks erkannt, und ich möchte gerade noch auf dieses Beispiel besonders hinweisen, weil es hier gelungen ist, die Zerfallsprodukte der Prädissoziation direkt nachzuweisen: Ammoniak besitzt nämlich nach diesen Untersuchungen von Bonhoeffer und Farkas unterhalb λ 2200 ein ganz typisches Prädissoziationsspektrum, auch ist NH_3 in diesem Gebiet photochemisch zersetzbar (E. Warburg). Mischt man nun einem Gemisch von O_2 und H_2, das nahe bis zur Explosionsgrenze erhitzt ist, etwas Ammoniak bei, so explodiert

dieses Gemisch bei der Belichtung mit kurzwelligem Lichte sofort, weil die zur Fortführung der O_2—H_2 Kettenreaktion erforderlichen H-Atome durch „Prädissoziation" von NH_3 geliefert werden (Farkas, Haber, Harteck (72, 73)). In dem erhitzten O_2—H_2-Gemisch besitzen wir also ein empfindliches Reagens auf freie H- evt. auch auf O-Atome, so daß ähnliche Versuche sich bei anderen „prädissoziierten" Molekülen, die diese Zerfallsprodukte liefern, ausführbar sein dürften (75).

Weitere photochemische Zerfallserscheinungen infolge von Prädissoziation sind dann noch von Taylor und Bates (NH_2 (76)), Kirkbridge und Norrish (78), de Hemptinne (R_1R_2CO, Aldehyde, Ketone (77)), Henri (64) und Finkelnburg und Schuhmacher (ClO_2 (79)) untersucht worden.

Aus diesen Ausführungen ersehen wir also, daß der früher lebhaft diskutierte Primärprozeß einer photochemischen Reaktion heute ziemlich sicher festgelegt werden kann, wenn es sich um Gasreaktionen handelt und wenn von den Reaktionsteilnehmern eine in der Regel ohne große Schwierigkeiten auszuführende Untersuchung ihrer Spektra vorliegt. Auf welche Gesichtspunkte es bei dieser Untersuchung ankommt, sei nochmals durch Zusammenstellung der Kriterien hervorgehoben, durch die sich die einzelnen Primärprozesse voneinander unterscheiden:

1. Reaktionen mit angeregten Molekülen. Diese werden dadurch gekennzeichnet, daß in dem Spektralgebiet, in dem die Reaktion ausführbar ist, das Spektrum die übliche Linienstruktur eines stabilen Elektronenzustandes mit unverminderter Fluoreszenzfähigkeit besitzt. In diesem Fall verläuft die Primärreaktion bimolekular, d. h. das angeregte Molekül bedarf zur Ausführung einer chemischen Reaktion eines Stoßpartners und dadurch wird die Quantenausbeute stark druckabhängig. Diese Quantenausbeute kann gesteigert werden, wenn das angeregte Molekül vorher leicht in benachbarte metastabile Zustände übergeführt werden kann oder wenn der Energieüberschuß beim Stoßprozeß klein ist (Resonanzeffekt). Ausbeutesteigerung macht sich stets an einer starken Herabsetzung der Fluoreszenzfähigkeit bemerkbar. Ob eine reine Energieübertragung (sensibilisierte Reaktion) oder eine Strukturänderung des Moleküls die Photoreaktion zur Auslösung bringt, bedarf stets einer genaueren Untersuchung.

2. Reaktionen mit primär zersetzten Molekülen. Da in diesem Falle der angeregte Zustand ein unstabiler („ungequantelter") ist, so muß in dem betreffenden Spektralbereich ein kontinuierliches Absorptionsspektrum vorliegen, das kein Fluoreszenzvermögen besitzt. Da die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte von untergeordneter Bedeutung ist, so verläuft hier der Primärprozeß als einfache Zersetzungsreaktion monomolekular mit praktisch vollständiger, druckunabhängiger Quantenausbeute.

3. Reaktionen mit „prädissoziierten" Molekülen. In diesem Falle sind die Banden des Spektrums nur diffus, d. h. man sieht noch die gequantelten Schwingungszustände des Moleküles, nicht aber die diskreten Rotationszustände. Gleichzeitig hört auch das Fluoreszenzvermögen auf. Da hier die Zerfallswahrscheinlichkeit größer ist, als es der Zeit zwischen zwei Molekülzusammenstößen entspricht, so verläuft die Reaktion praktisch so wie bei 2. mit primär zersetzten Molekülen.

Wie bereits eingangs hervorgehoben wurde, gelten all diese Resultate nur für gasförmige Moleküle und eine Übertragung auf Flüssigkeiten und Lösungen, wo alle Spektra „kontinuierlich" sind, ist nicht ohne weiteres ausführbar. Es sprechen aber doch viele Anzeichen dafür, daß hier die gleichen Gesetze gelten, lehrt uns doch die Ramanspektroskopie, daß auch in Lösung oder als Flüssigkeit ein Molekül praktisch die gleichen Schwingungszustände einnehmen kann wie im Gaszustand. So kann man auch daran denken, nun bei Flüssigkeiten und Lösungen indirekt aus der Reaktionsfolge, der Quantenausbeute, der Fluoreszenzfähigkeit usw. Schlüsse zu ziehen über den Aufbau ihrer Spektren, die nach den bei Gasen üblichen Methoden nicht analysiert werden können.

Literaturverzeichnis.

1. Zusammenfassende Berichte.

a) Bandenspektra.

1) R. Mecke, Bandenspektra. Physik. Zeitschr. **26**, 217, 1925; R. Mecke und M. Guillery, Physik. Zeitschr. **28**, 479, 514, 1927; R. Mecke, Handbuch d. Physik (Geiger-Scheel) **21**, 493, 1929.
2) K. Wurm, Bandenspektra, Handbuch d. Astrophysik **III/2**, 738, 1930 (Fortsetz. d. Literaturverz. von 1).
3) W. Weizel, Bandenspektra, Handbuch d. Experimentalphysik (Wien-Harms) Ergz.Bd. 1931.
4) R. Mecke, Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie (Fortschr. d. Chem. u. Phys. **20**, H. 3, 1929).
5) R. Ruedy, Bandenspektra auf experimenteller Grundlage, Samml. Vieweg, H. 101/102, 1930.
6) R. S. Mulliken, Band Spectra. Physical Rev. Supplement **2**, Nr. 1, 1930.
7) G. Herzberg, Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **X**, 207, 1931.

b) Photochemie.

8) W. Noddack, Photochemie. Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) **23**, 594, 1926.
9) E. Warburg, Photochemie, Handbuch d. Experimentalphysik (Wien-Harms) **18**, 1928.

10) A. Coehn und G. Jung, Photochemie, Handb. d. wiss. u. angewandten Photographie **3**, 1929.
11) R. O. Griffith und A. Mc Keown, Photo-Processes in gaseous and liquid systems. London 1929.
12) Photochemical reactions in liquids and gases. Trans. Farad. Soc. **21**, 437, 1928 (Deutsche Übersetzung, Zeitschr. f. phys. Chem. **120**, 1926).
13) Photochemical Processes, Trans. Farad. Soc. **27**, 357, 1931.
14) H. S. Taylor, First and second Report of the committee on photochemistry. Journ. Phys. Chem. **32**, 481, 1928 und **34**, 2049, 1930.
15) M. Bodenstein, Photochemie, Ergebn. d. exakt. Naturw. **1**, 210, 1922; Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 823, 1930.
16) V. Henri, Études de Photochemie. Paris 1919. Leipziger Vorträge, Molekülstruktur, 1931.
17) H. Sponer, Der photochemische Primärprozeß. Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 819, 1930.

II. Einzelarbeiten.

18) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905 Äquivalentgesetz.
19) A. Einstein, Ann. d. Phys. **37**, 832; **38**, 881, 1912. Äquivalentgesetz.
20) J. Stark, Äquivalentgesetz. Physik. Zeitschr. **9**, 898, 1908.
21) E. Warburg, Ber. Akad. d. Wiss. **1916**, 314; **1918**, 300; Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 54, 1920.
22) O. Stern und M. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **19**, 275, 1920.
23) G. Cario und J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **11**, 161, 1922.
24) E. Gaviola und R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 1191, 1928.
25) K. T. Compton und L. A. Turner, Phil. Mag. **48**, 360, 1924.
26) H. Beutler und E. Rabinowitsch, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **8**, 403, 1930.
27) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Zeitschr. f. phys. Chem. Haber Bd., **64**, 1928.
28) W. Frankenburger und R. Zell, Zeitschr. f. Phys. Chem. **2**, 395, 1929.
29) H. Klinkhardt und W. Frankenburger, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **8**, 138, 1930.
30) W. Frankenburger, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 757, 1930.
31) W. Frankenburger und H. Klinkhardt, Trans. Far. Soc. **27**, 431, 1931.
32) Z. Bay und W. Steiner, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **9**, 93, 1930. Aktiver Stickstoff.
33) R. Mecke, Zeitschr. f. phys. Chem. Bodensteinbd. 392, 1931.
34) W. H. J. Childs und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **68**, 344, 1931.
35) R. Mecke, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **9**, 121, 1930.
36) H. Kallmann und F. London, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **2**, 207, 1929.
37) E. Wigner, Nachr. Götting. Ges. **1927**, 375.
38) R. de Kronig, Zeitschr. f. Phys. **50**, 347, 1928.
39) H. Beutler und W. Eisenschimmel, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **10**, 89, 1930.
40) H. Beutler und B. Josephy, Zeitschr. f. Phys. **53**, 747, 1929.
41) L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **36**, 496, 1926.
42) R. Mecke, Leipziger Vorträge über Molekülstruktur, 23, 1931.
43) K. Herzberg, Trans. Far. Soc. **27**, 378, 1931.
44) M. Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **102**, 120 1917.
44a) M. Trautz, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 129, 1911.
45) J. Franck, Trans. Far. Soc. **21**, 3, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **120**, 144, 1925.
45a) E. A. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.
46) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
47) E. G. Dymond, Zeitschr. f. Phys. **34**, 553, 1925.
48) K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, Zeitschr. f. phys. Chem. **132**, 255, 1928.
49) H. Senftleben, Ann. d. Phys. (5), **2**, 847, 1929.
50) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.
51) A. Terenin, Zeitschr. f. Phys. **37**, 98, 1926.
52) K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.
53) H. J. Schuhmacher und P. Bergmann, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **13**, 269, 1931.
54) H. J. Schuhmacher und G. Stieger, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **12**, 348, 1931.
55) W. Hertel, erscheint Zeitschr. f. phys. Chem. B, **14**, 1931.
56) M. Bodenstein und W. Unger, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **11**, 253, 1390.
57) M. Bodenstein, Trans. Far. Soc. **27**, 375, 1931.
58) Jost, Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 92, 1928.
59) J. Franck und H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **43**, 164, 1927.
60) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.
61) K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Zeitschr. f. phys. Chem. **139**, 75, 1929.
62) H. Senftleben und J. Rehren, Zeitschr. f. Phys. **37**, 529, 1926.
63) J. Eggert und W. Noddack, Berl. Ber. **39**, 631, 1921; **40**, 116, 1923; Zeitschr. f. Phys. **20**, 299, 1923; Lit. s. auch Handb. d. Phys. Geiger-Scheel **19**, 591, 1928.
64) V. Henri, Structure des molecules. Paris 1925. Leipziger Vorträge, Molekülstruktur, 1931.
65) R. Mecke, Naturw. **17**, 996, 1929.
66) R. Mecke, Nature **125**, 526, 1930.
67) H. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. **61**, 604, 1930.
68) H. Herzberg, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **10**, 189, 1930.
69) V. Kondratjew, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **7**, 70, 1930.
70) R. G. W. Norrish, Journ. Chem. Soc. London, 761, **1927**, 1158, 1604, 1611, **1929**.
71) K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927.
72) L. Farkas, F. Haber, P. Harteck, Naturw. **18**, 266, 1930.
73) L. Farkas, P. Goldfinger, F. Haber, Naturw. **17**, 674, 1929.
74) R. Mecke, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **29**, 72, 1930.
75) H. J. Schuhmacher, Journ. Amer. Chem. Soc. 2584, **1930**.
76) H. S. Taylor und J. R. Bates, Nature **125**, 599, 1930.
77) M. de Hemptinne, C. R. **186**, 1295, 1928.
78) F. W. Kirkbridge und R. G. W. Norrish, Trans. Farad. Soc. **27**, 404, 1931.
79) W. Finkelnburg und H. J. Schuhmacher, Zeitschr. f. phys. Chem. Bodensteinbd. 704, 1931.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut d. Univ., Oktober 1931.

(Eingegangen 12. Oktober 1931.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Magnetisierungskurve isotroper Ferromagnetika in mittleren und starken Feldern.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Richard Gans.

Heisenberg[1]) hat kürzlich eine Theorie entwickelt, die es erlaubt, die Magnetostriktion ferromagnetischer Einkristalle zu berechnen, und Akulov[2]) hat diese Theorie auf die Ermittlung der Magnetisierungskurven von Eiseneinkristallen angewandt.

Wir wollen nun zeigen, wie man, von denselben Grundlagen ausgehend, die Magnetisierungskurve isotroper Ferromagnetika in nicht zu schwachen Feldern[3]) ermittelt kann, und zwar soll in dieser Mitteilung nur der Weg gezeigt werden, der zum Resultat führt, mit Exemplifizierung auf den besonders einfachen Fall des Kobalts, das im hexagonalen System kristallisiert.

Die Heisenbergschen Voraussetzungen sind folgende: der Einkristall kann in Elementargebieten gleicher Volumina zerlegt werden. Jedes Elementargebiet ist stets bis zur Sättigung magnetisiert, die Elementargebiete unterscheiden sich also nur durch die Richtungen der in ihnen vorhandenen Magnetisierungen. Diese Richtungen müssen die Bedingung erfüllen, daß die über die Volumeinheit erstreckte geometrische Summe der magnetischen Momente der Elementargebiete die beobachtbare makroskopische Magnetisierung des Kristalls ergibt.

Das isotrope Ferromagnetikum ist nun aus Kristallen regellos aufgebaut. Es liegt deshalb nahe, über die Magnetisierungskurve des Kristalls zu der des pseudoisotropen Körpers durch Mittelung zu gelangen. Einfacher ist es jedoch, wie ich bereits im Juni d. J. gelegentlich eines Vortrags im Münchener physikalischen Kolloquium erwähnte, nicht erst den Umweg über den Einkristall zu machen, sondern sofort die Elementargebiete der Betrachtung des isotropen Körpers zugrunde zu legen. Diese Elementargebiete unterscheiden sich dann von denen des Einkristalls nur dadurch, daß ihre Hauptachsenrichtungen nach den Gesetzen des Zufalls orientiert sind, während sie im einheitlichen Kristall parallel angeordnet sind.

Wir bezeichnen den Winkel, den die Magnetisierung eines Elementargebiets mit der ausgezeichneten (hexagonalen) Kristallachse dieses Gebiets bildet, mit ϑ. Dann ist die auf die Volumeinheit dieses Gebiets bezogene innere freie Energie mit Unterdrückung einer willkürlichen additiven Konstanten

$$f = c \sin^2 \vartheta . \qquad (1)$$

Das ergibt sich in erster Näherung[1]) aus Symmetriegründen, und zwar ist $c > 0$, wenn, wie das bei Kobalt der Fall ist, die hexagonale Achse die der leichtesten Magnetisierbarkeit ist[2]).

Ist nun die makroskopische Magnetisierung I größer als ein bestimmter, noch zu ermittelnder Wert, so können in den Elementargebieten die Magnetisierungsrichtungen nicht mehr in die Hauptachsen A fallen, sondern sie werden sich der Richtung des Vektors I nähern, und zwar werden sie, wie ohne weiteres evident ist, in der Ebene von A und I liegen. Bildet für ein bestimmtes Elementargebiet die Hauptachse A mit der Richtung I den Winkel ϑ', so möge die Ablenkung aus der Hauptachsenrichtung ϑ betragen, so daß

$$\Theta = \vartheta' - \vartheta \qquad (2)$$

den Winkel zwischen I und der Magnetisierungsrichtung des Elementargebiets bedeutet. Hierbei wird ϑ, und damit auch Θ, von ϑ' abhängen.

Die mittlere innere freie Energie der Volum-

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **69**, 287, 1931.

2) N. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **67**, 794, 1931.

3) „Nicht zu schwach" soll heißen, daß wir das Gebiet der kleinen Feldstärken, in denen nach der Akulovschen Nomenklatur die Inversionsprozesse (Umklappen der Magnetisierung) eine Rolle spielen, nicht mit behandeln, sondern nur das der mittleren und großen Felder, in denen der Inversionsprozeß bereits beendet ist und nur noch der Drehprozeß vor sich geht.

1) Wir halten uns mit Aufstellung der Gl. (1) in dieser vorläufigen Mitteilung an Heisenberg, trotzdem man in Wahrheit aus den Symmetrieverhältnissen nur schließen kann, daß f eine Funktion von $\sin^2 \vartheta$ ist. Die Versuche von Kaya, Sc. Rep. Tôhoken Imp. Univ. **17**, 1157, 1928, lassen sich durch $f = c \sin^2 \vartheta + c' \sin^4 \vartheta$ darstellen, d. h. neben der Dipolenergie kommt die Quadrupolenergie noch mit in Betracht. Darauf kommen wir an anderer Stelle zurück.

2) Man darf aus den Symmetrieverhältnissen auf die Form der freien Energie schließen, weil die Elementargebiete bis zur Sättigung magnetisiert sind. Das ist aber (siehe Heisenberg l. c.) nicht mehr für den ganzen ungesättigten Einkristall zulässig. Für diesen ist das Akulovsche Anisotropiegesetz also unrichtig, auch dann, wenn man mit ihm die Anisotropiekonstante (das c unserer Gleichung (1)) als Funktion des absoluten Wertes der Magnetisierung des Einkristalls auffaßt, wie man ohne weiteres aus den von Akulov selbst berechneten Magnetisierungskurven von Eisenkristallen in den [111]- und [110]-Richtungen ersieht.

einheit ist also nach (1) und (2)

$$\bar{f} = c \int_0^{\pi/2} \sin^2(\vartheta' - \Theta) \sin\vartheta' \, d\vartheta' \qquad (3)$$

und die gesamte mittlere freie Energie der Volumeinheit unter Berücksichtigung des äußeren Feldes H

$$\begin{aligned} F &= -HI + \bar{f} + g(\eta) \\ &= -HI + c \int_0^{\pi/2} \sin^2(\vartheta' - \Theta) \sin\vartheta' \, d\vartheta' + g(\eta), \end{aligned} \qquad (4)$$

während

$$\eta = \frac{I}{I_\infty} = \int_0^{\pi/2} \cos\Theta \sin\vartheta' \, d\vartheta' \qquad (5)$$

ist.

Nun ist die Bedingung des magnetischen Gleichgewichts die, daß F als Funktion von I bei gegebenem H ein Minimum sein muß. Da aber der erste Term rechts in (4) negativ, der zweite wesentlich positiv ist, und da ein vorgeschriebenes I aus den Magnetisierungen der Elementargebiete auf sehr viele verschiedene Weisen entstehen kann, so ist zunächst einmal zu fordern, daß der zweite Term von (4) bei vorgeschriebenem I ein Minimum wird, und dann ist unter allen möglichen I dasjenige auszuwählen, welches bei vorher gegebenem H die Größe F zum Minimum macht.

Zunächst muß also

$$\bar{f} = \int_0^{\pi/2} \sin^2(\vartheta' - \Theta) \sin\vartheta' \, d\vartheta' = \text{Minimum} \qquad (6)$$

sein bei gegebenem

$$\eta = \int_0^{\pi/2} \cos\Theta \cdot \sin\vartheta' \cdot d\vartheta' \,. \qquad (7)$$

Ist daraus Θ als Funktion von ϑ' und der gegebenen Größe η ermittelt, so wird $\bar{f}$ Funktion von $\eta = \frac{I}{I_\infty}$, und

$$H = \frac{d\bar{f}}{dI} = \frac{1}{I_\infty} \cdot \frac{d\bar{f}}{d\eta} \qquad (8)$$

gibt die Magnetisierungskurve.

Das soll jetzt durchgeführt werden. Bedeutet λ einen Lagrangeschen Faktor, so folgt aus (6) und (7)

$$\sin 2(\vartheta' - \Theta) = \lambda \sin\Theta \,. \qquad (9)$$

Diese transzendente Gleichung für Θ lösen wir

I. für mittlere Felder, d. h. kleine Ablenkungen des Magnetisierungsvektors der Elementargebiete aus der Hauptachsenrichtung ($\vartheta' - \Theta$ klein), durch den Ansatz

$$\vartheta' - \Theta = A_1 \lambda + A_2 \lambda^2 + A_3 \lambda^3 + \cdots \qquad (10)$$

Einsetzen von (10) in (9) und Koeffizientenvergleichung der Potenzen von λ ergibt

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\sin\vartheta'}{2}; \quad A_2 = -\frac{\sin 2\vartheta'}{8}; \\ A_3 &= \frac{\sin^3\vartheta'}{48} + \frac{\cos\vartheta' \cdot \sin 2\vartheta'}{16}; \\ A_4 &= -\frac{\sin 2\vartheta'}{32} \quad \text{usw.} \end{aligned} \qquad (11)$$

So ist Θ als Funktion von ϑ' mit λ als Parameter bestimmt, und aus (7) folgt

$$\eta = \frac{1}{2} + \frac{\lambda}{3} - \frac{3}{32}\lambda^2 + \frac{\lambda^3}{30} - \frac{5}{256}\lambda^4 + \cdots \qquad (12)$$

Durch Umkehrung dieser Reihe ließe sich der Lagrangesche Faktor λ durch η ausdrücken, doch bietet diese Operation für die Ermittlung der Magnetisierungskurve keinen Vorteil.

Setzt man ferner Θ aus (10) mit den berechneten Koeffizienten A (siehe (11)) in (3) ein, so folgt

$$\bar{f} = c\left(\frac{1}{6}\lambda^2 - \frac{1}{16}\lambda^3 + \frac{1}{40}\lambda^4 + \cdots\right). \qquad (13)$$

Schließlich ist nach (8)

$$\xi = \frac{H \cdot I_\infty}{c} = \frac{1}{c} \cdot \frac{df}{d\eta} = \frac{1}{c} \frac{\frac{d\bar{f}}{d\lambda}}{\frac{d\eta}{d\lambda}} = \frac{\frac{\lambda}{3} - \frac{3}{16}\lambda^2 + \frac{1}{10}\lambda^3 + \cdots}{\frac{1}{3} - \frac{3}{16}\lambda + \frac{1}{10}\lambda^2 - \frac{5}{64}\lambda^3 + \cdots}. \qquad (14)$$

(12) und (14) geben die Beziehung zwischen $\eta = \frac{I}{I_\infty}$ und $\xi = \frac{H \cdot I_\infty}{c}$, d. h. die Magnetisierungskurve in Parameterdarstellung.

II. für starke Felder (Θ klein) liegt der Ansatz

$$\Theta = \frac{B_1}{\lambda} + \frac{B_2}{\lambda^2} + \frac{B_3}{\lambda^3} + \cdots \qquad (15)$$

nahe. Führt man ihn in (9) ein, so ergeben sich für die B folgende Werte

$$\begin{aligned} B_1 &= \sin 2\vartheta'; \\ B_2 &= -2\sin 4\vartheta'; \\ B_3 &= -\frac{47}{6}\sin^3 2\vartheta' + 8\cos 2\vartheta' \cdot \sin 4\vartheta'; \\ B_4 &= 31\sin^2 2\vartheta' \cdot \sin 4\vartheta' - 32\cos^2 2\vartheta' \\ &\quad \cdot \sin 4\vartheta' + 42\cos 2\vartheta' \cdot \sin^3 2\vartheta' \text{ usw.} \end{aligned} \qquad (16)$$

Analog wie oben folgt dann aus (7) bzw. (6)

$$1-\eta = \frac{4}{15}\frac{1}{\lambda^2} + \frac{32}{105}\frac{1}{\lambda^3} - \frac{16}{105}\frac{1}{\lambda^4} + 0\cdot\frac{1}{\lambda^5} + \cdots \tag{17}$$

sowie

$$f = c\left(\frac{2}{3} - \frac{8}{15}\frac{1}{\lambda} - \frac{8}{21}\frac{1}{\lambda^2} + \frac{128}{315}\frac{1}{\lambda^3} + \frac{640}{2079}\frac{1}{\lambda^4} + \cdots\right) \tag{18}$$

und schließlich

$$\xi = \frac{H\cdot I_\infty}{c} = \frac{\frac{8}{15} + \frac{16}{21}\frac{1}{\lambda} - \frac{128}{105}\frac{1}{\lambda^2} - \frac{2560}{2079}\frac{1}{\lambda^3} + \cdots}{\frac{8}{15}\frac{1}{\lambda} + \frac{32}{35}\frac{1}{\lambda^2} - \frac{64}{105}\frac{1}{\lambda^3} + 0\cdot\frac{1}{\lambda^4} + \cdots}. \tag{19}$$

(17) und (19) geben die Magnetisierungskurve für große Felder.

Für außerordentlich hohe Felder folgt aus (17) und (19) speziell als Annäherungsgesetz an die Sättigung

$$\frac{I}{I_\infty} = 1 - \frac{4}{15}\frac{c^2}{I_\infty^2}\cdot\frac{1}{H^2}. \tag{20}$$

Andrerseits ergibt sich aus (12) und (14) für $\lambda = 0$, daß für

$$H = 0: \quad \frac{I}{I_\infty} = \frac{1}{2}. \tag{21}$$

Diese Magnetisierung ist die kleinste, für die unsere Theorie gilt; bei ihr beginnt also der Drehprozeß. Daß sie für $H = 0$ und nicht für ein endliches Feld eintritt, deutet darauf hin, daß in (4) noch ein Term fehlt, der ein Zusatzfeld H_0 ergeben würde, doch wäre dieses Zusatzfeld bei weichen Materialien nur ein Korrektionsglied. Hierauf wollen wir jetzt nicht eingehen.

Soweit diese Mitteilung. An anderer Stelle sollen die Magnetisierungskurven des Eisens und Nickels abgeleitet sowie der Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt werden. Es sei nur jetzt schon erwähnt, daß für Eisen, das im raumzentrierten kubischen Gitter kristallisiert, der Drehprozeß bei $\frac{I}{I_\infty} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi}\cdot \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}83118$ und für Nickel (flächenzentriertes kubisches Gitter) bei $\frac{I}{I_\infty} = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0{,}86602$ beginnt [1]).

1) Herr Akulov teilte mir vor kurzem brieflich mit, er habe die Lage „des Anisotropiepunktes" für pseudoisotrope Materialien mit hexagonalen, raumzentrierten und flächenzentrierten Gittern berechnet und habe $\frac{I_A}{I_0} = 0{,}5$; $\frac{I_A}{I_0} = 0{,}83$; $\frac{I_A}{I_0} = 0{,}85$ gefunden. Offenbar meint er damit die Magnetisierungen, bei denen der Drehprozeß beginnt, denn seine Zahlenwerte sind ja genähert die oben angegebenen.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist seine Näherungsrechnung erschienen (Zeitschr. f. Phys. **71**, 764, 1931).

Königsberg, 25. September 1931.
II. Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 28. September 1931.)

Über die Einwirkung von polarisiertem Licht auf Sperrschicht-Photozellen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Ludwig Bergmann.

Fällt polarisiertes Licht auf eine Metallfläche, so wird bekanntlich nur ein gewisser Anteil reflektiert, während der Rest als gebrochener Strahl in das Metall eintritt und dort absorbiert wird. Die Intensität des reflektierten und gebrochenen Strahles hängt ab von der Größe des Einfallswinkels und der Lage der Polarisationsrichtung zur Einfallsebene. Allgemein ist die Intensität des gebrochenen Strahles bei Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, stets größer als die Intensität des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtes. Nur für senkrechte bzw. streifende Inzidenz werden die Intensitäten gleich, nämlich ein Maximum oder Null. Umgekehrt ist das Verhältnis für die reflektierte Intensität. Maßgebend ist jeweils für diese Verhältnisse der Brechungsquotient n und der Absorptionskoeffizient k des Metalles. Bezeichnet J_e die Intensität des einfallenden und J_g die Intensität des gebrochenen Lichtes, so gelten die bekannten Gleichungen der Metalloptik [1]):

$$J_{g\perp} = J_e \frac{4n\cos\varphi}{n^2(1+k^2) + 2n\cos\varphi + \cos^2\varphi}$$

für elektrischen Vektor $\mathfrak{E}$ senkrecht zur Einfallsebene,

$$J_{g\parallel} = J_e \frac{4n\cos\varphi}{n^2(1+k^2)\cos^2\varphi + 2n\cos\varphi + 1}$$

für elektrischen Vektor $\mathfrak{E}$ parallel zur Einfallsebene, φ bezeichnet den Einfallswinkel.

1) S. z. B. P. Drude, Theorie der Metallreflexion. Wied. Ann. d. Phys. **35**, 523, 1888.

Hat man es mit einem Metall zu tun, bei dem das eindringende Licht Elektronen auslöst, die als Photoelektronen das Metall verlassen und gilt die Beziehung, daß der erhaltene Photostrom proportional der absorbierten Lichtenergie ist, so muß sich durch Messung des Photostromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Polarisationsrichtung des Lichtes eine experimentelle Bestätigung der obigen Gleichungen ergeben.

Für die Metalle Kupfer und Platin hat R. Pohl[1]) experimentell dies geprüft, indem er den durch ultraviolettes Licht an einer Kupfer- bzw. Platinplatte hervorgerufenen lichtelektrischen Strom in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Polarisationsrichtung des Lichtes maß. Er findet eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Da die betr. Versuche im Vakuum vorgenommen werden müssen, die sich ergebenden Photoströme nur elektrometrisch meßbar sind und außerdem noch mit ultraviolettem Licht gearbeitet werden muß, ergeben sich experimentell nicht unbedeutende Schwierigkeiten.

Nun gibt es seit einiger Zeit sog. Sperrschichtphotozellen, die bereits im sichtbaren Teil des Lichtes Photoströme von so großer Intensität liefern, daß ihre Messung mit Zeigergalvanometern möglich ist. Es lag nahe, bei diesen Zellen ebenfalls den Einfluß der Polarisationsrichtung und des Einfallswinkels der einfallenden Strahlung auf den Photostrom zu untersuchen. Als Sperrschichtphotozelle benutzte ich zu diesem Zweck eine Selenphotozelle, wie ich sie früher an dieser Stelle[2]) beschrieben habe, mit einer kreisrunden wirksamen Oberfläche von 30 mm Durchmesser. Als lichtdurchlässige Elektrode diente bei dieser Zelle eine äußerst dünne, kathodisch aufgestäubte Goldhaut. Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 1): Das Licht

Fig. 1.

einer Projektionsglühlampe Q wird mittels einer Linse L_1 auf den Spalt eines Monochromators M konzentriert. Vor dem Eintrittsspalt befand sich eine Irisblende B. Der Austrittsspalt des Monochromators wurde durch eine Linse L_2 vergrößert auf die Oberfläche der Photozelle Z abgebildet. In den Strahlengang war ein Nicolsches Prisma N eingeschaltet. Die Photozelle konnte um eine zum Spaltbild parallele Achse gedreht werden und war so montiert, daß das Spaltbild genau in die Drehachse fiel. An einer Kreisteilung konnte der Einfallswinkel abgelesen werden. Die Photoströme waren in der Größenordnung von 10^{-7} Amp. und wurden mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Es wurde mit einer ungefähren Wellenlänge von 615 mμ gearbeitet, bei dem die Selenphotozelle ein ausgeprägtes Maximum des Photostromes zeigt. Die Blende B diente dazu, die

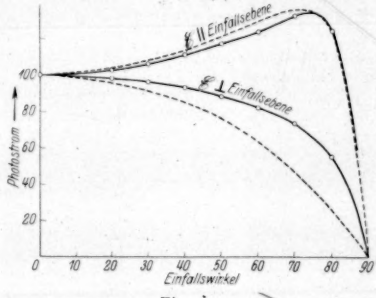


Fig. 2.

Intensität des auf die Zelle einfallenden Lichtes für die beiden in Betracht kommenden Fälle ($\mathfrak{E}$ parallel und $\mathfrak{E}$ senkrecht zur Einfallsebene) auf den gleichen Wert einzuregulieren. Dies war nötig, da das Licht im Monochromator bereits teilweise polarisiert wurde.

Das Ergebnis der Messung ist in Fig. 2 dargestellt. Als Ordinate ist der gemessene Photostrom, als Abszisse der Einfallswinkel eingetragen. Der Maßstab der Ordinate ist so gewählt, daß sich bei senkrechter Inzidenz der Wert 100 ergibt. Man erkennt deutlich, daß für jeden Einfallswinkel mit Ausnahme von 0° und 90° der Photostrom für den Fall, daß der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes parallel zur Einfallsebene schwingt, stets größer ist als in dem Fall der dazu senkrechten Polarisation. Im letzteren Fall findet ein gleichmäßiger Abfall des Photostromes mit steigendem Einfallswinkel vom Wert 100 bis zum Wert 0 statt, während im ersten Fall der Photostrom zunächst bis zu einem Maximum bei ungefähr 75° ansteigt und dann plötzlich nach Null absinkt. Es entspricht dies ganz dem oben mitgeteilten Verlauf der Intensität des gebrochenen Lichtanteils. Versucht man auf Grund der mitgeteilten Formeln die absorbierte Lichtintensität zu berechnen, so stößt man auf Schwierigkeiten, da der Brechungs- und Absorptionskoeffizient der bei der Selenphotozelle benutzten Selenmodifikation nicht bekannt ist. Im Landolt-Börnstein findet man für me-

1) Verhandlungen der deutschen Physikal. Ges. **11**, 339, 1909.
2) Physik. Zeitschr. **32**, 286, 1931.

tallisches Selen für den benutzten Wellenlängenbereich die Werte $n = 3{,}2$ und $k = 0{,}58$. Die mit diesen Werten errechneten Kurven lassen sich mit den gemessenen nicht in Einklang bringen. Rechnet man dagegen mit den Werten $n = 3{,}2$ und $k = 0{,}25$ so ergeben sich die in Fig. 2 gestrichelt eingezeichneten Kurven. Während man für parallel zur Einfallsebene eine recht gute Übereinstimmung erhält, findet sich für E senkrecht zur Einfallsebene eine merkliche Diskrepanz. Diese kann aber auch darin ihre Erklärung finden, daß die benutzte Selenphotozelle keine vollkommen ebene Oberfläche, was sich zur Zeit bei dem notwendigen Formierungsprozeß nur sehr schwer erreichen läßt, sondern noch eine gewisse Rauhigkeit besitzt. Die Theorie verlangt aber eine wirklich ebene Fläche.

Es soll versucht werden, durch weitere Messungen auch an anderen Typen von Sperrschichtphotozellen, diesem Idealfall noch näher zu kommen. Immerhin liefern die neuen Sperrschichtphotozellen die Möglichkeit wenigstens qualitativ die angegebenen Formeln der Metalloptik experimentell mit relativ einfachen Mitteln auch einem größeren Auditorium zu demonstrieren.

Physikalisches Institut der Universität Breslau.

(Eingegangen 24. Oktober 1931.)

Über die Absorption von Dipolflüssigkeiten und Elektrolytlösungen im Gebiet kurzer elektrischer Wellen.

Von J. Malsch.

Im folgenden soll kurz über die Ergebnisse von Messungen der Absorption in Alkoholen und alkoholischen Lösungen berichtet werden.

1. Zur Methode: Die Messung geschieht im Gegensatz zu den bisher vorliegenden Arbeiten thermometrisch derart, daß das Meßgefäß selbst als Thermometer ausgebildet wird. Mißt man nun außer der in einer bestimmten Zeit t entwickelten Wärmemenge Q, die man $= \int_0^T \frac{V^2}{R}\,dt$ setzt, noch die mittlere Spannung $V = \frac{1}{T}\int_0^T V^2\,dt$, so läßt sich aus beiden Messungen die Leitfähigkeit K, die der Flüssigkeit bei der entsprechenden Wellenlänge λ zukommt, bestimmen.

Praktisch wurde die Leitfähigkeit nun so bestimmt, daß zunächst mit verdünnten Elektrolytlösungen (Silbernitrat in Äthylalkohol) bekannter Leitfähigkeit das Meßgefäß geeicht wurde, und zwar so, daß die Erwärmung bzw. Ausdehnung h der Flüssigkeit im Thermometer in Abhängigkeit von der Zeit t gemessen wurde. Durch Variation der Leitfähigkeiten und der Spannungen erhält man auf diese Weise eine Reihe von Kurven $h = f(t)$, die zur Berechnung (durch Interpolation) der bei Hochfrequenz auftretenden Erwärmungen benutzt werden können. Die Hochfrequenz — und die entsprechenden zur Eichung verwandten Niederfrequenzleitfähigkeitsmessungen wurden mit ungefähr derselben Spannung ausgeführt.

Die Spannungsmessung geschah mit dem für Gleichspannung und Niederfrequenz geeichten Einfadenelektrometer. Die Messungen wurden bei den Wellenlängen 76 m, 48 m und 28 m ausgeführt.

Das Thermometergefäß (Fig. 1) mit dicht eingeschmolzenen Platinelektroden [1]) — die Flüssigkeit befindet sich also nur zwischen den Elektroden E, E — wird direkt auf das Elektrometer, dessen Gehäuse G geerdet ist, aufgesetzt. Es ist mit einer Blechhülle B umgeben. Die eine Elektrode ist mit Faden F und einer Schneide S_1, die

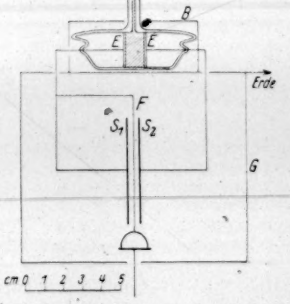


Fig. 1.

andere mit der zweiten Schneide S_2 und dem Gehäuse des Elektrometers durch sehr kurze Zuleitungen verbunden. Auf diese Weise werden Fehler in der Spannungsmessung (z. B. hervorgerufen durch Selbstinduktion und Kapazität der Zuleitungen) und induzierte Ströme vollständig vermieden. Fig. 1 gibt die Anordnung schema-

1) Die Anregung zu dieser Konstruktion gab A. Deubner bei seinen Hochfrequenzleitfähigkeitsmessungen an Elektrolyten.

tisch wieder, und zwar so, daß alle Teile der Apparatur im richtigen Größenverhältnis gezeichnet sind (mit Ausnahme der Länge der Kapillare und Höhe des Elektrometers, die um Platz zu sparen, verkürzt gezeichnet sind). Die Anordnung kann durch Umschaltung abwechselnd an einen Gegentakthochfrequenz- bzw. Niederfrequenz-Sender angeschlossen werden.

Als Fehlerquellen bei der Messung treten vor allem auf 1. Hochfrequenzerwärmungen des Glasgefäßes, 2. Wirkung der Wärmeausstrahlung und Ableitung. Über das Methodische wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Da es nur auf die Ermittlung der reinen Hochfrequenzleitfähigkeit der Flüssigkeiten ankommt, muß außerdem die Ohmsche Niederfrequenzleitfähigkeit in derselben Weise gemessen werden, die Niederfrequenzleitfähigkeit ist von der gemessenen Hochfrequenzleitfähigkeit abzuziehen. Die Differenz ergibt dann die Absorption in der Flüssigkeit, wenn man noch die durch die Absorption im Glas notwendige Korrektion, die aber sehr klein ist (einige Prozent des Gesamteffekts), berücksichtigt.

2. Ergebnisse: Nach Debyes Theorie (vgl. P. Debye, Polare Molekeln, § 19 und 20) ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen von Mizushima (Physikal. Zeitschr. Bd. 28, 1927, S. 418) und anderer Autoren zu erwarten, daß sich die Hochfrequenzleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellen lassen durch die Formel

$$K\,(\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{60\,\lambda}\,\frac{\dfrac{\varepsilon_0+2}{n^2+2}\,\dfrac{8\pi^2 c\eta a^3}{\lambda k T}}{1+\left(\dfrac{\varepsilon_0+2}{n^2+2}\right)^2\left(\dfrac{8\pi^2 c\eta a^3}{\lambda k T}\right)^2}. \qquad (1)$$

In dieser Formel bedeuten

ε_0 = Dielektrizitätskonstante für langsame Schwingungen,
n = optischer Brechungsindex für sehr lange Wellen,
η = Koeffizient der inneren Reibung,
a = Molekülradius,
c = Lichtgeschwindigkeit,
T = absolute Temperatur
k = Boltzmannsche Konstante,
λ = Wellenlänge in cm.

Vereinfacht läßt sich diese Formel auch schreiben:

$$K = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{60\,\lambda}\,\frac{\dfrac{\gamma}{\lambda}}{1+\left(\dfrac{\gamma}{\lambda}\right)^2}, \qquad (2)$$

wenn man die Abkürzung:

$$\gamma = \frac{\varepsilon_0+2}{n^2+2}\,\frac{8\pi^2 c\eta a^3}{kT} \qquad (3)$$

einführt.

Für die Dielektrizitätskonstante ε der Flüssigkeit bei der Wellenlänge λ erhält man:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + n^2\left(\dfrac{\gamma}{\lambda}\right)^2}{1+\left(\dfrac{\gamma}{\lambda}\right)^2} \qquad (4)$$

und für die Abweichung von der statischen Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon_0 - \varepsilon' = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)\cdot\gamma^2}{\lambda^2+\gamma^2}. \qquad (4a)$$

Für lange Wellen kann $\frac{\gamma}{\lambda}$ neben 1 vernachlässigt werden, und wir erhalten:

$$\frac{\gamma}{\lambda} \ll 1: \quad K = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{60}\,\frac{\gamma}{\lambda^2}, \qquad (2a)$$

d. h. die Hochfrequenzleitfähigkeit muß umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge gefunden werden. Der Faktor $(\varepsilon_0 - n^2)\cdot\gamma$ ist dann für die betreffende Substanz charakteristisch. Trägt man nun für verschiedene Alkohole (vgl. Fig. 2) die gemessenen Werte K als

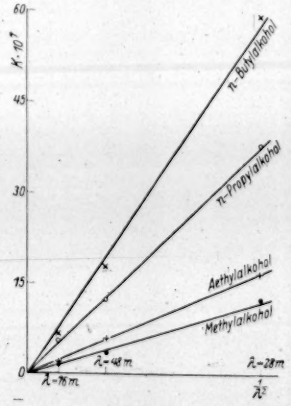


Fig. 2.

Funktion von λ auf, so sieht man, daß in der Tat diese Beziehung ganz vorzüglich erfüllt wird. Unter der Annahme, daß die Debyeschen Gleichungen die Hochfrequenzerwärmungen für alle Wellenlängen darzustellen vermögen (unter Vernachlässigung der Assoziationserscheinungen und mit der Annahme, daß die Moleküle sich wie reibende Kugeln verhalten), läßt sich dann mit

Hilfe der aus (2a) bestimmten Konstanten γ sowohl die Hochfrequenzleitfähigkeit als auch die Dielektrizitätskonstante für das gesamte Gebiet der elektrischen Wellen berechnen. Man erhält dann mit $n^2 = 1{,}8$ und für 20° C folgende Formeln:

Alkohol	ε_0	Dielektrizitätskonstante ε'	$\varepsilon_0 - \varepsilon'$	Leitfähigkeit λ	Absorptionskoeffizient ε''
Methyl CH_3OH	31	$\dfrac{31 + 1{,}8\left(\frac{19}{\lambda}\right)^2}{1 + \left(\frac{19}{\lambda}\right)^2}$	$\dfrac{29 \cdot 19^2}{\lambda^2 + 19^2}$	$\dfrac{9{,}2}{\lambda^2 + 18{,}8^2}$	$5{,}5 \cdot \dfrac{\lambda}{\lambda^2 + 19^2} \cdot 10^2$
Aethyl C_2H_5OH	26	$\dfrac{26 + 1{,}8\left(\frac{32}{\lambda}\right)^2}{1 + \left(\frac{32}{\lambda}\right)^2}$	$\dfrac{24 \cdot 32^2}{\lambda^2 + 32^2}$	$\dfrac{13{,}0}{\lambda^2 + 32{,}2^2}$	$7{,}8 \cdot \dfrac{\lambda}{\lambda^2 + 32^2} \cdot 10^2$
n-Propyl C_3H_7OH	21	$\dfrac{21 + 1{,}8\left(\frac{90}{\lambda}\right)^2}{1 + \left(\frac{90}{\lambda}\right)^2}$	$\dfrac{19 \cdot 90^2}{\lambda^2 + 90^2}$	$\dfrac{29{,}1}{\lambda^2 + 90{,}4^2}$	$1{,}75 \cdot \dfrac{\lambda}{\lambda^2 + 90^2} \cdot 10^2$
n-Butyl C_4H_9OH	18,4	$\dfrac{18{,}4 + 1{,}8\left(\frac{162}{\lambda}\right)^2}{1 + \left(\frac{162}{\lambda}\right)^2}$	$\dfrac{16{,}6 \cdot 162^2}{\lambda^2 + 162^2}$	$\dfrac{44{,}8}{\lambda^2 + 162^2}$	$26{,}9 \cdot \dfrac{\lambda}{\lambda^2 + 162^2} \cdot 10^2$

Die Maxima des Absorptionskoeffizienten würden dann, falls eine Extrapolation auf derart kurze Wellen erlaubt ist, bei den folgenden Wellenlängen in cm liegen:

Alkohol:	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH
Wellenlänge:	19	32	90	162

Bemerkenswert ist, daß der Vergleich mit den bisherigen Messungen (Mizushima), soweit solche vorliegen, Übereinstimmung mit den hier angegebenen Messungen ergibt, obgleich die Werte von Mizushima bei bedeutend kürzeren Wellenlängen (bis zu 3 m Wellenlänge) ausgeführt worden sind. So findet man z. B. für Äthylalkohol:

λ (cm)	$K_{Mi} \times 10^5$	$K_{Ma} \times 10^5$
950	1	1,4
308	13	13,5

Es bedeutet hier K_{Mi} die von Mizushima direkt gemessenen Leitfähigkeiten (vgl. Phys. Zeitschr. 28, 1927, S. 419) K_{Ma} die aus meinen Messungen auf die Wellenlängen 950 cm und 308 cm extrapolierten Leitfähigkeiten. Auch beim Propylalkohol findet man gute Übereinstimmung der Messungen sowohl untereinander als auch mit der Theorie (vgl. hierzu die Ausführungen Debyes in: Polare Molekeln. Eine ausführliche Diskussion wird demnächst gegeben werden). Auch die aus der Formel (4) berechneten Molekülradien ergeben durchaus vernünftige Werte, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Alkohol	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH
Radius $\times 10^8$ (cm)	1,8	1,8	2,2	2,6

Trotz der komplizierten Verhältnisse, die man durch die Wechselwirkung der Moleküle in den Flüssigkeiten annehmen muß, und trotz der rohen Vorstellung des Moleküls als reibende Kugel, scheint also eine einfache Darstellung der elektrischen Dispersion und Absorption für die Alkohole möglich zu sein, in dem Faktor γ machen sich diese komplizierten Verhältnisse nicht sehr bemerkbar (vgl. Polare Molekeln S. 117).

Über Messungen an andern Flüssigkeiten und an Lösungen polarer in nichtpolaren Substanzen soll in einer ausführlichen Arbeit berichtet werden.

Die Methode der direkten Messung der Absorption läßt sich auch zur absoluten Bestimmung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolytlösungen verwenden, die m. W. bisher noch nicht vorgenommen worden ist. Hier kann sich indessen die Hochfrequenzleitfähigkeit des Lösungsmittels als sehr störend erweisen. Es sei hier nur gesagt, daß Messungen mit Silbernitrat und Eisenchlorid in Äthylalkohol eine Änderung der Leitfähigkeit mit der Frequenz im Sinne und auch in der nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie zu erwartenden Größe ergeben haben. Auch über diese Messungen wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität, den 24. X. 31.

(Eingegangen 26. Oktober 1931.)

Die Anwendung der Debyeschen Elektrolyttheorie auf konzentrierte Lösungen.

Von G. Scatchard.

Die Hückelsche Erweiterung[1]) der Debye-Hückel-Theorie die die Wirkung des Elektrolyten auf die Dielektrizitätskonstante mit berücksichtigt, ist insofern von großem Nutzen gewesen, als sie eine Interpolationsformel für die chemischen Potentiale oder Aktivitätskoeffizienten gegeben hat. Die Werte hingegen, die sie für die scheinbaren Größen der Ionen und deren Wirkung auf die Dielektrizitätskonstante angibt, sind fraglich. Die Theorie ist kritisiert worden, da die Gleichung die Aktivitätskoeffizienten gut wiedergibt sogar bis zu Konzentrationen, bei denen die berechnete Dielektrizitätskonstante negativ wird[2]), und weil nach ihr, ebenso wie nach der ursprünglichen Debye-Hückel-Gleichung, die scheinbare Größe der Alkaliionen mit zunehmender Atomnummer abnimmt[3]). Die erste Schwierigkeit erklärt sich vollständig aus der Anwendung einer angenäherten Gleichung. Da es nicht schwierig ist, einen allgemeineren Ausdruck unter Benutzung keiner weiteren Näherungen als im Falle der ungeänderten Dielektrizitätskonstante abzuleiten, scheint es wohl gerechtfertigt, die Anwendung der eleganten Theorie von Debye erneut zu untersuchen.

Wenn wir die aus Kristallstruktur-Untersuchungen gefundenen Atomradien benutzen, womit offenbar der zweite Einwand erledigt ist, so ist die Wirkung auf die Dielektrizitätskonstante der einzige Parameter, der aus den Eigenschaften der Lösungen bestimmt werden muß. Die Angaben für die Alkahihalogenide stimmen überein innerhalb der Ungenauigkeit, die sich aus dem Unterschied zwischen linearer Dielektrizitätskonstante und linearer Polarisation ergibt. Ein Vergleich der verschiedenen Salze zeigt, daß die nicht-ionischen Kräfte gleichzeitig mit in Betracht zu ziehen sind. Eine angenäherte Methode zu ihrer Erfassung zeigt gute Übereinstimmung bei der Einführung eines neuen Parameters, der allen Salzen gemein ist.

Ableitung der Gleichungen.

Nehmen wir jedes Ion als kugelsymmetrisch an und umgeben es mit einer solchen Kugel vom Radius a_j, in welche kein anderes Ion eindringen kann und außerhalb der aber die zwischen den Ionen wirksamen Kräfte allein durch die Coulombschen Kräfte zwischen den in ihren Zentren konzentrierten Ladungen dargestellt werden können. Ferner möge die Dielektrizitätskonstante außerhalb der Kugel a_j als konstant angesehen werden. Dann können wir den Debye-Hückelschen Wert[4]) für das mittlere Potential ψ_{aj} an der Oberfläche der Kugel a_j benützen:

$$\psi_{aj} = \frac{\varepsilon z_j}{D a_j} \frac{1}{1+\varkappa a_j} = \frac{\varepsilon z_j}{D}\left(\frac{1}{a_j} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a_j}\right) \quad (1)$$

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi N^2 \varepsilon^2}{1000\, DRT}\,\gamma\right)^{1/2} = \left(\frac{4\pi N^2 \varepsilon^2}{1000\, DRT}\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2\right)^{1/2}. \quad (2)$$

Dabei ist ε die Ladung eines Proton, z_j die Valenz des $j$ten Ions, D die Dielektrizitätskonstante der Lösung, R die Gaskonstante per Mol, T die absolute Temperatur, N die Loschmidtsche Zahl, γ die Ionenstärke in Mol/l, n_i die Anzahl der $i$ten Art im System und V das Volumen des Systems.

Innerhalb der Kugel a_j bei konstanter Dielektrizitätskonstante ergibt sich

$$\frac{d\psi}{dr} = \frac{\varepsilon z_j}{D r^2}. \quad (3)$$

Ist die Verteilung der Ladung im Ion auch vom Medium unabhängig und befindet sich die Ladung vollständig innerhalb einer Kugel vom Radius b_j ($b_j < a_j$), deren DK demnach ebenfalls vom Medium unabhängig sei, außerhalb derer aber die DK konstant ist, so ergibt sich als mittleres Potential ψ_{bj} an der Oberfläche der Kugel b_j

$$\psi_{bj} = \frac{\varepsilon z_j}{D}\left(\frac{1}{b_j} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a_j}\right). \quad (4)$$

Dies unterscheidet sich von Gleichung (1) nur in der Ersetzung von $1/a_j$ durch $1/b_j$.

Bei der Berechnung der Ladearbeit eines Ions braucht man nur die Arbeit zu berücksichtigen, welche aufgewandt werden muß, um die Ladung an die Oberfläche der Kugel b_j zu bringen, denn die Arbeit bei irgendeiner Veränderung innerhalb dieser Kugel, die unseren Bedingungen entspricht, ist unabhängig vom Medium. Ist die Dielektrizitätskonstante während des Ladeprozesses unverändert und wird der Ladeprozeß reversibel durchgeführt und so, daß in jedem Augenblick das Verhältnis der Ladung zur Endladung für jedes Ion dasselbe bleibt, so ergibt sich als Gesamtarbeit:

$$W_e = \frac{N\varepsilon^2}{2D}\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \left\{\frac{1}{b_j} - \frac{\varkappa}{(\varkappa a_j)^3}\left[\varkappa^2 a_j^2 - 2\varkappa a_j + 2\ln(1+\varkappa a_j)\right]\right\}. \quad (5)$$

1) E. Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925.
2) Harned, J. Am. Chem. Soc. **48**, 326, 1926.
3) Fajans und Karagunis, Zeitschr. Elektrochem. **43**, 1046, 1930.
4) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923. Der Beitrag der „höheren Glieder" wird später betrachtet werden.

Dies unterscheidet sich von dem von Debye erhaltenen Ausdruck[5]) wiederum nur durch das Ersetzen von $1/a_j$ durch $1/b_j$.

W_e ist der elektrostatische Beitrag zum thermodynamischen Potential (konstanter Druck) der Lösung. Um den entsprechenden Beitrag jeder Art (sagen wir der $k$ten) zum chemischen Potential zu erhalten, muß man nach n_k differenzieren bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Menge aller anderen Arten. ($\varkappa$, D, V, und möglicherweise die a sind Funktionen der n_k.) Um den Beitrag zum Wärmeinhalt für die Berechnung der Verdünnungswärme zu erhalten, differenziieren wir W_e/T nach $-1/T$ bei konstantem Druck, konstanter Masse und Zusammensetzung ($\varkappa$, D, V, und möglicherweise die a und b sind Funktionen der Temperatur). Ehe wir differenzieren, wollen wir noch folgende Abkürzungen einführen:

$$\xi_j = \frac{\varkappa}{(\varkappa a_j)^3}\left[\varkappa^2 a_j^2 - 2\varkappa a_j + 2\ln(1+\varkappa a_j)\right] \quad (6)$$

$$\zeta_j = \frac{\varkappa}{2}\frac{\partial \xi_j}{\partial \varkappa} = \frac{\varkappa}{1+\varkappa a_j} - \xi_j$$

$$= \frac{\varkappa}{(\varkappa a_j)^3}\left[1+\varkappa a_j - \frac{1}{1+\varkappa a_j} - 2\ln(1+\varkappa a_j)\right]. \quad (7)$$

Der elektrische Beitrag zum chemischen Potential (pro Mol) ist:

$$\bar{F}_{ek} = \frac{N\varepsilon^2}{2D}\left\{ z_k^2\left[\frac{1}{b_k} - \xi_k - \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \zeta_j}{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}\right] + \frac{\partial V}{\partial n_k}\sum_{j=1}^{s} c_j z_j^2 \zeta_j \right.$$
$$\left. - \frac{\partial \ln D}{\partial c_k}\left(1 - c_k\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)\sum_{j=1}^{s} c_j z_j^2\left(\frac{1}{b_j} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a_j}\right) + \sum_{j=1}^{s}\frac{n_j z_j^2}{a_j}(\xi_j - 2\xi_j)\frac{\partial a_j}{\partial n_k}\right\}. \quad (8)$$

Der elektrische Beitrag zum Wärmeinhalt ist:

$$H_e = \frac{N\varepsilon^2}{2D}\left\{\left(1 + \frac{\partial \ln D}{\partial \ln T}\right)\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2\left(\frac{1}{b_j} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a_j}\right) - \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2 \zeta_j \right.$$
$$\left. + \sum_{j=1}^{s}\frac{\partial \ln b_j}{\partial \ln T}\frac{n_j z_j^2}{b_j} - \sum_{j=1}^{s}\frac{\partial \ln a_j}{\partial \ln T} n_j z_j^2 (\zeta_j - 2\zeta_j)\right\}. \quad (9)$$

Im Falle, daß die a_j alle gleich und von der Zusammensetzung unabhängig sind, wird Gleichung (8) jetzt:

$$\bar{F}_{ek} = \frac{N\varepsilon^2}{2D}\left\{ z_k^2\left(\frac{1}{b_k} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right) + \frac{\partial V}{\partial n_k}\zeta\sum_{j=1}^{s} c_j z_j^2 - \frac{\partial \ln D}{\partial c_k}\left(1 - c_k\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)\sum_{j=1}^{s} c_j z_j^2\left(\frac{1}{b_j} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right)\right\}. \quad (10)[6])$$

Für das Lösungsmittel oder einen nicht-elektrolytischen gelösten Stoff, $z_k = 0$, und $\bar{F}_{ek} = 0$, wenn $\varkappa = 0$, so wird

$$\ln f' = \bar{F}_{en}/RT, \quad (11)$$

welches zusammen mit Gleichung (8) die allgemeine Gleichung ergibt für die Wechselwirkung der Elektrolyte und Nicht-Elektrolyte, die zuerst von Debye und Mc Aulay[7]) diskutiert wurden. Für ein Ion hat $\bar{F}_{ek}$ nur eine formale Bedeutung, weil es nicht möglich ist, eine einzelne Ionenart hinzuzufügen oder wegzunehmen und die Lösung ungeladen zurückzulassen. Jedoch hat jede Summe solcher Terme, $\Sigma \nu_k \bar{F}_{ek}$, mit positiven oder negativen ν eine reelle Bedeutung, wenn $\Sigma \nu_k z_k = 0$. Außerdem sind $\frac{\partial V}{\partial n_k}$ und $\frac{\partial \ln D}{\partial n_k}$ additiv. Deshalb ist der elektrische Beitrag zum mittleren Aktivitätskoeffizienten (der Ionen) eines Salzes:

$$\ln f_{\pm}' = \frac{\nu_1 \bar{F}_{e_1} + \nu_2 \bar{F}_{e_2} - \left[\nu_1 (\bar{F}_{e_1})_0 + \nu_2 (\bar{F}_{e_2})_0\right]}{(\nu_1 + \nu_2) RT} \quad (12)$$

$(\bar{F}_e)_0 = \bar{F}_e$ wenn $\varkappa = 0$.

Wir wollen die Gleichungen im Speziellen nur für den Fall eines einzigen Salzes und eines nicht-

5) P. Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 334, 1923.

6) Die Gleichung in dieser Form wurde von Scatchard angegeben, Trans. Faraday Society **23**, 455, 1927.

7) Debye und McAulay, Physik. Zeitschr. **26**, 22, 1925.

elektrolytischen Lösungsmittels entwickeln. Dann wird

$$\ln f_0' = \frac{N\varepsilon^2}{2DRT}(\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)\frac{\partial V}{\partial n_0} c_s \cdot \left[\zeta + c_s \frac{\partial \ln D}{\partial c_s}\left(\frac{1}{b} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right)\right] \tag{13}$$

und

$$\ln f_{\pm}' = \frac{N\varepsilon^2}{2DRT}\cdot\frac{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}{\nu_1+\nu_2}\left[-\frac{\varkappa}{1+\varkappa a} + \left[\frac{D_0}{D}\left(1 - \frac{\partial \ln D}{\partial c_s}\right) - 1\right]\cdot\left(\frac{1}{b} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right) + \frac{D_0}{D}\frac{\partial V}{\partial n_s} c_s\left[\zeta + c_s\frac{\partial \ln D}{\partial c_s}\left(\frac{1}{b} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right)\right]\right]. \tag{14}$$

D_0 ist die DK des Lösungsmittels und b ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}{b} = \frac{\nu_1 z_1^2}{b_1} + \frac{\nu_2 z_2^2}{b_2}. \tag{15}$$

Wird die DK durch das Zusetzen des Elektrolyten nicht verändert und ist das Partialvolumen des Salzes o, so reduzieren sich die Gleichungen auf die von Debye und Hückel:

$$\ln f_0' = \frac{N\varepsilon^2}{2D_0RT}(\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)\frac{\partial V}{\partial n_0} c_s \zeta_0 \tag{13a}$$

und

$$\ln f_{\pm}' = -\frac{N\varepsilon^2}{2D_0RT}\left(\frac{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}{\nu_1+\nu_2}\right)\frac{\varkappa_0}{1+\varkappa_0 a}. \tag{14a}$$

Gronwall, La Mer und Sandved[8]) geben die entsprechenden Gleichungen, wobei sie die „höheren Glieder" in der Serienentwicklung von $\psi_e z/kT$ einschließen, aber nur im Spezialfall, daß $b_j = a_j$. Da b_j in die „höheren Glieder" nicht eingeht, so kann man den allgemeineren Ausdruck erhalten, indem man zu unserer Gleichung (13) die Gleichung (31) jener Autoren ohne das erste Glied in der Summation über m (d. h. nur von 2 bis ∞ summiert) addiert, und indem man zu unserer Gleichung (14) ihre Gleichung (34) ohne das erste Glied in der Summation über m und ohne Endglied addiert.

Ganz ähnlich kann man die Wirkung der „höheren Glieder" auf den Wärmeinhalt erhalten, indem man zu unserer Gleichung (9) $n_2$mal Gleichung (3) von Lange und Meixner[9]), summiert von 2 bis ∞, addiert und wobei man das von m unabhängige Glied wegläßt. Es muß hervorgehoben werden, daß diese Gleichung die Wirkung auf die „höheren Glieder" jeder Veränderung von a mit der Temperatur vernachlässigt und auch daß, wenn D nicht gleich D_0 ist, $d \ln D/d \ln T$ nicht unbedingt gleich $d \ln D_0/d \ln T$ sein muß.

8) Gronwall, La Mer und Sandved, Physik. Zeitschr. **29**, 358, 1928.
9) Lange und Meixner, Naturwissenschaften **17**, 273, 1929.

Die Veränderung der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration.

Für die Konzentration Null ist D in unseren Gleichungen die makroskopische Dielektrizitätskonstante; aber es ist ziemlich sicher, daß sich diese beiden Größen beim Zusatz eines Elektrolyten nicht in derselben Weise verändern werden. Die Messungen von Wien[10a]), die am genauesten zu sein scheinen, beweisen, daß die Veränderung der makroskopischen Dielektrizitätskonstante fast ganz dem Debye-Falkenhagenschen Effekt[10b]) zugeschrieben werden kann. Dieser Effekt entsteht dadurch, daß das Zusammenwirken der Ionen zu einer Phasendifferenz zwischen der äußeren elektrischen Kraft und der auf ein Ion einwirkenden Kraft führt. Da wir es aber mit keinem äußeren elektrischen Feld zu tun haben, so brauchen wir diesen Effekt gar nicht zu berücksichtigen. Die Wienschen Messungen deuten auch an, daß die Abnahme der Dielektrizitätskonstante durch die Ionensättigung viel kleiner sein muß, als sie Sack[10c]) berechnet hat. Andererseits sind die Abnahmen der Dielektrizitätskonstante, wie man sie aus den chemischen Potentialen berechnet, relativ klein. Beispielsweise beobachtet Wien für 0,0266 m $MgSO_4$ bei einer Wellenlänge von 20 m einen Effekt von + 5,0 Proz. und berechnet + 6,0 Proz. aus der Debye-Falkenhagenschen Theorie. Die aus den chemischen Potentialen berechneten Effekte sind ungefähr — 0,2 Proz. für die $MgSO_4$-Lösung und — 0,4 Proz. für die Vergleichs-$NaCl$-Lösung, so daß die Differenz ungefähr + 0,2 Proz. wird. Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung ist 1,2 Proz. mit Berücksichtigung dieses Effekts oder 1,0 Proz. ohne dieselbe und ist nicht größer als die Abweichung von der theoretischen Gleichung, die man bei dieser Konzentration erwarten darf. Im Gebiete, in dem dieses Grenzgesetz für kleine Konzentrationen exakt sein sollte, werden die aus den chemischen Potentialen berechneten Effekte kleiner als die Meßfehler.

Die Dielektrizitätskonstante-Veränderung sollte,

10a) M. Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931.
10b) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928.
10c) H. Sack, Physik. Zeitschr. **28**, 199, 1927.

abgesehen vom Debye-Falkenhagenschen Effekt, eine additive Eigenschaft der Ionen sein. Für die Alkalihalogenide finden wir auch, daß diese Veränderung dem Volumen des Salzes proportional ist. So würde man es auch erwarten, wenn die Dielektrizitätskonstante-Veränderung nicht durch die Ionensättigung, sondern nur durch die Lösungsmittelverdrängung hervorgerufen wird.

Es scheint außer Zweifel, daß bei sehr geringen Veränderungen die DK eine lineare Funktion der Konzentration ist. Hückel nahm sogar Linearität bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen an. Wir können gleicherweise den Clausius-Mosottischen Ausdruck für die Polarisation annehmen, was ziemlich genau einer linearen Funktion des reziproken Wertes der DK von der Konzentration entspricht*). Immerhin ist die theoretische Begründung dieser Formel für flüssige Gemische nicht streng. Vielleicht ist es am besten, jede Formel für sich zu untersuchen und anzunehmen, daß die Differenz zwischen ihnen ein ungefähres Maß für die Differenz zwischen jeder einzelnen Formel und der wirklichen Funktion gibt, mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß diese wirkliche Funktion zwischen den beiden errechneten liegt, wie es bei Mischungen von polaren und nicht-polaren Flüssigkeiten der Fall ist[11]).

Wenn

$$D = \frac{D_0}{1 + \beta' c} \tag{16}$$

$$\left[\frac{D_0}{D}\left(1 - c\,\frac{d \ln D}{dc}\right) - 1\right] = 2\beta' c \tag{17}$$

und wenn

$$D = D_0(1 - \beta c) \tag{18}$$

$$\left[\frac{D_0}{D}\left(1 - c\,\frac{d \ln D}{dc}\right) - 1\right] = \frac{\beta c}{1 - \beta c} + \frac{\beta c}{(1 - \beta c)_2}. \tag{19}$$

Fig. 1 zeigt die Änderung des chemischen Potentials mit der DK und dem Volumen für eine wäßrige Lösung bei 25° C eines ein-einwertigen Elektrolyten mit

$a = 2{,}5 \times 10^{-8}$ cm, $\beta/b = 0{,}05 \times 10^{-8}$ (b in cm), und

$$dV/dn_s = 0{,}025 \text{ l/Mol.}$$

*) Wenn

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{D_0 - 1}{D_0 + 2}(1 - ac); \quad \frac{D}{D_0} = \frac{1 - \frac{2}{D_0}(D_0 - 1)\frac{a}{3}c}{1 + (D_0 - 1)\frac{a}{3}c}.$$

Wenn $D_0 > 2$ so ist $\frac{1}{D}$ besser angenähert linear in der Konzentration als D_1 und für große Werte von D_0 ist unsere Angabe dann fast ganz genau.

11) Philipp, Zeitschr. für physikal. Chem. **24**, 18, 1897.

$\delta \ln f'$ ist die Differenz zwischen Gleichung (14), kombiniert mit Gleichung (17) oder (19), und Gleichung (14a). Die gerade Linie (o) zeigt die Grenzneigung für die Konzentration o. Für die anderen Kurven gilt:

$b/a =$	1,00	0,50	0,32
$D = D_0(1 - \beta c)$	A	C	E
$D = D_0/(1 + \beta' c)$	B	D	F

Die voll ausgezogenen Kurven ($1/D$ linear) weichen gesetzmäßig vom Grenzgesetz ab, und zwar um so mehr, je größer das Verhältnis b/a ist, und die Krümmung ist am stärksten im Gebiete verdünnter Lösungen. Die gestrichelten Kurven (D linear) folgen zuerst den voll ausgezogenen für den gleichen Wert von b/a, dann aber biegen sie nach oben ab. Keine der Kurven bleibt gerade

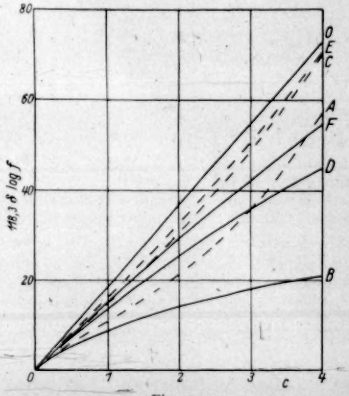


Fig. 1.

für verdünnte Lösungen, und jede Krümmung führt hier bei der Anwendung von Hückels einfacher Approximation zu einem falschen Wert von a.

Man kann zu diesen allgemeinen Folgerungen durch eine Untersuchung der Gleichung (14) gelangen. Das dritte Glied ist sehr klein, und das erste nicht sehr verschieden von Gleichung (14a), so daß in erster Annäherung die Wirkung der DK-Änderung durch das zweite Glied gegeben ist. Wenn der Faktor in eckigen Klammern der Konzentration proportional ist wie in Gleichung (17), kann der ganze Effekt nicht vorhanden sein, da der zweite Faktor stets abnimmt und besonders rasch in verdünnten Lösungen. Sogar mit Gleichung (19) ist die Zunahme des ersten Faktors der Konzentration proportional, während die Abnahme des zweiten Faktors der Quadratwurzel proportional ist, so daß in verdünnten Lösungen eine Abnahme vorhanden sein muß. Es ist ebenso klar, daß die Wirkung um so größer ist, je größer der Wert von b ist.

Die Ionenradien.

Der Radius b ist der gleiche, wie er in der Anwendung der Bornschen[12]) Theorie auf den Aussalzeffekt von Nichtelektrolyten und verwandte Erscheinungen auftritt[7]). Wenn das Medium als Kontinuum und die Ionen als absolut starre Kugeln angesehen werden, müßte b_j der Radius dieser Kugeln sein. Die Schwierigkeit dieser Theorie bei ihrer Anwendung auf kleine Ionen ist besonders von Debye[13]) diskutiert worden, der findet, daß sobald sich der Radius o nähert, der scheinbare Radius b_j sich einer endlichen Grenze nähert. Für ein-einwertige Elektrolyte und wäßrige Ätherlösungen von 25° C findet er die Grenze bei ungefähr 2×10^{-8} cm. Diese Grenze liegt bestimmt zu hoch infolge der Vernachlässigung der elektrischen Sättigung um die Ionen herum. Wir sind nur sicher, daß die einfache Bornsche Theorie einen zu hohen Wert für den Einfluß kleiner Ionen auf die freie Energie gibt, die Debye-Theorie hingegen einen zu kleinen Wert, und daß es wahrscheinlich ist, daß die von Debye eingeführte Korrektur für die wirklichen Ionen nicht von Wichtigkeit wird, sondern daß wir b_j dem Radius gleichsetzen können.

Wenn alle Ionen in einer Lösung dieselbe Größe haben, so müßte unser Parameter a zweimal so groß wie der Radius der Ionen sein, jedoch wird dies allgemein nicht gelten. In Lösungen mit Ionen von zwei verschiedenen Radien kann es streng genommen keinen Parameter a für irgendein Ion geben[14]). Wenn alle Ionen desselben Vorzeichens dieselbe Größe haben, ist diese Schwierigkeit nicht so ernst, denn wir können ziemlich angenähert annehmen, daß für beide Ionen a gleich der Summe der Radien der ungleichen Ionen ist, d. h. $a = r_1 + r_2$. Ist $r_1 < r_2$ so befindet sich um jedes Ion der ersten Art herum eine Schale, die sich von $2r_1$ bis a erstreckt und von der wir angenommen haben, daß keine anderen Ionen der ersten Art sich in ihr befinden. In Wirklichkeit trifft dies aber nicht zu; dagegen ist ihre Konzentration infolge der Abstoßung der gleichnamigen Ladungen klein. Gleicherweise wird sich eine Schale um jedes Ion der zweiten Art von a bis $2r_2$ erstrecken, von welcher andere Ionen der zweiten Art ausgeschlossen sind, obgleich wir angenommen haben, daß sie frei eintreten können, abgesehen von der Abstoßung zwischen den gleichen Ladungen. Die Wirkung dieser beiden Fehler wird durch die elektrischen Kräfte herabgesetzt. Auch liegen beide in der Richtung, sich zu kompensieren. Unsere Annahme ist richtig für den wichtigeren Fall der Annäherung von Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Diese qualitative Überlegung ist durch die Berechnung des Potentials nach der Debye-Hückelschen Methode bestätigt worden, wobei die Tatsache berücksichtigt wurde, daß in den Hüllen des partiellen Ausschlusses das erste Glied der Serienentwicklung nicht verschwindet. Die allgemeinere Gleichung ist:

$$\nabla^2 \psi = \varkappa^2 (\psi - K), \tag{20}$$

wo

$$K = \frac{RT}{N\varepsilon} \frac{\sum_{i=1}^{s} c_i z_i}{\sum_{i=1}^{s} c_i z_i^2} \tag{21}$$

und die Lösung ist

$$\psi = C \frac{e^{-\varkappa r}}{r} + C' \frac{e^{\varkappa r}}{r} + K. \tag{22}$$

Wenn die Raumladung im Unendlichen o ist, so sind K und C' gleich o und Gleichung (22) reduziert sich auf die Debye-Hückelsche Lösung. Wenn Gleichung (3) für eine gewisse Entfernung um jedes Ion gilt, und wenn das Potential und seine erste Ableitung nach dem Radius an jeder Grenze, wo der Wert von K oder $\varkappa$ sich ändert, kontinuierlich ist, so sind genügend Grenzbedingungen vorhanden, um das Potential ungeachtet der Zahl dieser Grenzflächen zu bestimmen. Wenn um jedes Ion ein Abstand τ angenommen wird, innerhalb dessen kein Ion sich nähern kann und ein größerer Abstand σ, innerhalb dessen ein Teil der Ionen sich nicht nähern kann, so ist das Potential ψ_b an der Oberfläche einer Kugel vom Radius b ($b < \tau$):

$$\psi_b = \frac{\varepsilon z}{bD} + K - \frac{\frac{\varepsilon z}{D} \varkappa' \left| 1 + e^{-2\varkappa'(\sigma-\tau)} \frac{\varkappa - \varkappa'}{\varkappa + \varkappa'} \right| + 2Ke^{-\varkappa'(\sigma-\tau)} (1 + \varkappa\sigma) \frac{\varkappa'}{\varkappa + \varkappa'}}{1 + \varkappa' b - e^{-2(\sigma-\tau)} (1 - \varkappa' b) \frac{\varkappa - \varkappa'}{\varkappa + \varkappa'}}, \tag{23}$$

12) M. Born, Zeitschr. für Physik **1**, 45, 1920.

13) P. Debye, Zeitschr. für physik. Chem. **130**, 56, 1927. Butler, J. Phys. Chem. **33**, 1015, 1929, benutzt für Elektrolyte eine Methode ähnlich der von Debye für den Aussalzeffekt eines Nicht-Elektrolyten, jedoch ohne die Verfeinerungen, welche zu einem etwas abweichenden Resultat von dem der Bornschen Methode führen. Diese führt ebenfalls zu Butlers Gleichungen, wenn für den Ausdruck der DK dieselben Annäherungen vorgenommen werden. Die Tatsache, daß er viel kleinere Werte als Hückel für die Veränderung der DK erhält, ist nur auf seine Anwendung eines weit größeren Wertes von $1/b$ zurückzuführen.

14) Dies ist natürlich viel schlimmer, als wenn a für die verschiedenen Ionen verschiedene Werte hat.

wobei $\varkappa$ durch Gleichung (2) für $r > \sigma$ gegeben ist, und $\varkappa'$ durch dieselbe Gleichung für $\tau < r < \sigma$. Bei der Berechnung der elektrischen Arbeit verschwindet der Beitrag der ersten K infolge der elektrischen Neutralität. Für die zwei Ionenarten, $r_1 < r_2$ ist:

$$\tau_1 = 2r_1; \quad \sigma_1 = \tau_2 = a = r_1 + r_2, \quad \sigma_2 = 2r_2 \quad (24)$$

und Gleichung (24) stimmt ziemlich genau mit Gleichung (4) überein für $\nu_1 z_1 \psi_1 + \nu_2 z_2 \psi_2$, welches für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von Bedeutung ist.

Im Falle, daß verschiedene Ionen desselben Vorzeichens verschiedene Größen aufweisen, können wir zu einer recht annehmbaren Annäherung gelangen, indem wir Gleichung (10) benutzen, wobei a durch die Gleichung

$$a_k = r_k + \frac{\sum_j c_j z_j^2 r_j}{\sum_j c_j z_j^2} \quad (25)$$

gegeben ist, in welcher die Summationen nur über solche Ionen auszuführen sind, deren Vorzeichen dem des $k$ten Ions entgegengesetzt sind. Sonach wird im allgemeinen a für die beiden Ionen jedes Elektrolyten einer Mischung verschieden sein.

Diese Berechnung und diese Folgerungen benützen allein die Debye-Hückelschen Approximation, nicht aber die „höheren Glieder" in der Entwicklung der Boltzmannschen Gleichung. Für Lösungen mit nur zwei Ionenarten können wir erwarten, daß die Überlegungen des vorstehenden Paragraphen gültig sind, da die elektrische Abstoßung um so größer wird, je kleiner die Ionen. Haben verschiedene Ionen desselben Vorzeichens verschiedene Größen und eines (oder mehrere) von ihnen ist klein genug, um die „höheren Glieder" zu verlangen, dann wird das Problem schwieriger und die oben gegebenen Annäherungen werden sicher ungenau. Wahrscheinlich können wir nichts besseres tun, als die Bjerrumschen Überlegungen[15] heranzuziehen, in denen der Einfluß der „höheren Glieder" angenähert als ein Assoziations-Problem behandelt wird mit einer Gleichgewichtskonstanten, die von dem kleinst möglichen Abstand abhängt. Ferner müßte man die Konstante für jedes mögliche Ionenpaar verschiedenen Vorzeichens bestimmen. Eine solche Untersuchung würde im wesentlichen dieselbe sein wie die von Davies[16], obgleich seine Interpretation sehr verschieden ist.

Der Vergleich von Gleichung (15) und (24) zeigt, daß für zwei Ionen gleicher Wertigkeit $b = a/2$ ist, wenn die beiden Ionen denselben Radius haben, aber $b < a/2$, wenn die beiden Radien verschieden sind, wobei das Verhältnis der beiden Radien 15/4 sein muß, um b auf $a/3$ zu reduzieren. In einer früheren Arbeit wurde bereits gezeigt[6], daß die Werte von b, wie sie sich aus der Wechselwirkung von Elektrolyt und Nicht-Elektrolyt ergeben, angenähert diese Beziehung zu a, bestimmt aus den Eigenschaften der Salze in Wasser, zeigen. Eine der Schwierigkeiten der Hückelschen Arbeit ist seine Annahme $b = a$.

Vergleich mit Experimenten an Alkalihalogeniden.

Bei der Ungewißheit, die hinsichtlich der Natur der DK-Veränderung mit der Konzentration, hinsichtlich der Ionengrößen und hinsichtlich der später zu diskutierenden nicht-ionalen Kräfte herrscht, scheint es nicht möglich, mehr als eine nur sehr angenäherte Interpretation von drei empirisch bestimmten Parametern zu geben. Deshalb sind a und b aus den Gleichungen (15) und (24) errechnet worden, wobei für die Ionenradien die von Pauling[17] aus kristallographischen Daten berechneten Werte benutzt wurden. So bleibt nur noch ein Parameter, β oder β' aus den Eigenschaften der Lösungen zu bestimmen übrig und die ganze Ungenauigkeit unserer Annahmen fällt daher auf die Änderung der DK.

Die vollständigste Meßreihe, mit der wir unsere Berechnungen vergleichen können, ist die von Harned[18], der die elektromotorische Kraft bei 25° C der Zelle

$$Ag, AgX, MX\,(0.1\,M), M \text{ amalgam}, MX\,(m), AgX, Ag$$

mit m bis zu 4 M für die Chloride und Bromide des Lithium, Natrium und Kalium gemessen hat. Mit der Annahme, daß das Raoultsche Gesetz die Freie Energie bei der Mischung von idealen Lösungen wiedergibt, wird E_0' in Millivolts aus der gemessenen elektromotorischen Kraft E und aus der Theorie durch die Gleichungen

$$E_0' = E + 118{,}3 \log \frac{10{,}036\,m}{0{,}1 + 0{,}03603\,m}$$
$$= 118{,}3\,(\log f_m - \log f_{0,1}),$$

wobei m die Zahl der Mole des Salzes in 1 kg Wasser ist. Die Konzentrationen in Mol/l wurden aus den spezifischen Gewichten der International Critical Tables bestimmt. Der Beitrag der „höheren Glieder", der immer klein ist, ist vernachlässigt worden, und die Werte von β und β' wurden so gewählt, daß die elektromotorische Kraft von 0,1 M bis 4,0 M wiedergegeben wird.

15) N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd. VII, 99, 1926.
16) Davies, J. Chem. Soc. (London) 1930, 949; 2421.
17) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1036, 1928.
18) H. Harned, J. Am. Chem. Soc. **51**, 416, 1929.

Tabelle I.

Konstanten der elektromotorischen Kraft, ohne Berücksichtigung der nicht-ionischen Kräfte.

Salz	a	$1/b$	β	β'
LiCl	2,163	1,1855	0,0494	0,0677
LiBr	2,276	1,165	0,0544	0,0767
NaCl	2,462	0,887	0,0386	0,0491
NaBr	2,575	0,8665	0,0458	0,0608
KCl	2,762	0,741	0,0278	0,0326
KBr	2,875	0,7205	0,0309	0,0371

Für die ersten Berechnungen wurde angenommen, daß $\log f = \log f'$ oder daß die elektrischen Kräfte für alle Abweichungen vom Idealfalle verantwortlich zu machen sind. Tabelle I enthält die Konstanten für die verschiedenen Salze, und Fig. 2 zeigt die Werte von $118{,}3 \log f'$

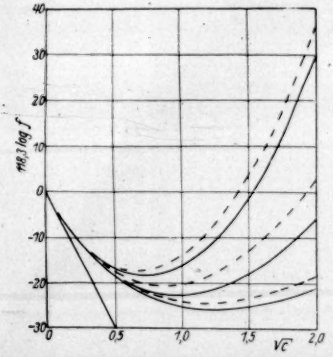


Fig. 2.

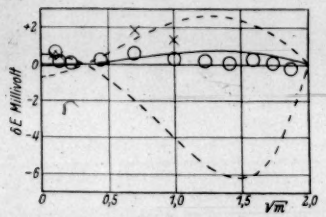


Fig. 3.

für die „lineare DK", errechnet aus den Gleichungen (26), (14) und (19). In den Figuren 3, 4 und 5 stellen die vollausgezogenen Kurven die Veränderung von E oder E_0' dar, für die Chloride errechnet nach Gleichung (17) mit dem wirklichen Wert von β' statt nach Gleichung (19). Die Kreise zeigen die Abweichungen der experimentellen Messungen. Für Kaliumchlorid haben wir die Messungen von Mac Innes und Parker und von Beattie[19]) mit einbezogen, und für Lithiumchlorid diejenigen von Mac Innes und Beattie[20]). Für Bromide sind die Resultate im wesentlichen die gleichen wie für die Chloride,

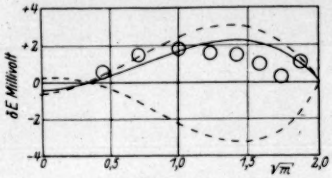


Fig. 4.

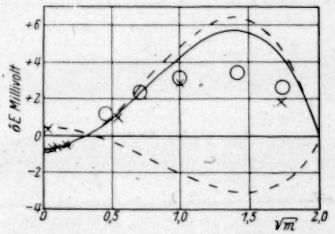


Fig. 5.

mit einer etwas größeren Abweichung der theoretischen Kurven, welche der größeren DK-Veränderung zuzuschreiben ist und mit einer etwas größeren Ungewißheit in den experimentellen Messungen.

Die meisten der experimentellen Punkte liegen zwischen den beiden für die DK-Funktion errechneten Werten, nur einige der älteren Messungen für Kaliumchlorid, für welches die theoretischen Kurven sehr nahe beieinander liegen, weichen vom Mittel der beiden Kurven mehr ab als die beiden Kurven voneinander. Es ist klar, daß eine DK-Funktion so gewählt werden könnte, zwischen linearer DK und linearer Polarisation liegend, daß die experimentellen Ergebnisse genauer wiedergegeben würden, womöglich innerhalb der experimentellen Fehler. Auch zeigt Fig. 2 deutlich, daß trotz der Größenunterschiede die Aktivitätskoeffizienten in folgender Reihenfolge ansteigen: *Ka*, *Na*, *Li* bis zu den niedrigsten Konzentrationen hinunter, bei denen die Kurven sich noch unterscheiden lassen. Da die Gleichungen keinerlei Näherungen hinsichtlich der Wirkung der DK benützen, so muß das chemische Potential unendlich werden, wenn sich die DK dem Werte 0 nähert. Betrachtet man die Salze

19) MacInnes und Parker, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915; Beattie, ibid. **42**, 1130, 1920.
20) MacInnes und Beattie, ibid. **42**, 1123, 1920.

für sich allein, so scheint die Theorie von Debye und Hückel in der hier entwickelten Form genügend zufriedenstellend die Messungen wiederzugeben.

Wenn wir indessen die Ergebnisse für die verschiedenen Salze miteinander vergleichen, so erweist sich diese Form als ungenügend. Die Wirkung der Alkaliionen auf die DK scheint mit wachsender Größe der Ionen, d. h. mit wachsender verdrängter Wassermenge, abzunehmen und die Abweichungen von der Additivität scheinen größer zu sein als die Unsicherheiten in unseren Berechnungen. Diese Widersprüche zeigen sich noch klarer bei Gefrierpunktsmessungen, die sich auf eine größere Anzahl von Salzen erstrecken. Da die Messungen aber nicht so gut übereinstimmen, daß sie zur Prüfung der Gleichungen in der Art herangezogen werden könnten, wie es für die Messungen der elektromotorischen Kräfte ausgeführt wurde, so haben wir die Konstanten β' aus Gleichung (14) und (19) und den Gefrierpunktserniedrigungen errechnet, so wie sie von Fajans und Karagunis[3]) für molare Lösungen angegeben wurden, unter Benutzung der entsprechenden Gleichungen für die Gefrierpunktsberechnung aus der Aktivität des Lösungsmittels[21]). Bei dieser Konzentration ist die Differenz zwischen den beiden Formen der DK-Funktion nur klein. Der Einfluß der „höheren Glieder" wurde auch berechnet und als vernachlässigbar klein gefunden. Die Werte von β' finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

Konstanten des Gefrierpunktes, ohne Berücksichtigung der nicht-ionischen Kräfte.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	. . .	0,075	0.083	> 0,094
Na^+	. . .	0,033	0,049	0,071
K^+	0,050	0,015	0,019	0,030
Rb^+	0,055	—0,002	. . .	. . .
Cs^+	0,095	—0,028	. . .	—0,117

Die Nicht-ionischen Kräfte.

Aus der Art der Abweichungen, wie sie im letzten Abschnitt behandelt wurden, können wir einiges über ihren Ursprung aussagen, sicherlich genug, um einige der Ursachen eliminieren zu können. Die osmotischen Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten sind verhältnismäßig klein, wenn beide Ionen groß sind; die Tatsache, daß eine solche Kombination die DK eher zu vergrößern als zu vermindern scheint, weist schon darauf hin, daß der Fehler für zwei große Ionen am größten sein wird. Dies schließt die Wirkung der „höheren Glieder" aus, da sie kleine Koeffizienten ergaben, wenn beide Ionen klein sind; ebenso kann die Polarisation oder Deformation eines Ions durch ein anderes nicht verantwortlich gemacht werden, da sie ebenfalls zu kleinen Koeffizienten führen würde, und zwar am meisten in Erscheinung treten würde, wenn das eine Ion klein, das andere aber groß ist, besonders dann, wenn das große Ion das Anion ist[22]).

Die hier entwickelte Theorie berücksichtigt die gegenseitige Energie zweier elektrischer Ladungen, einer elektrischen Ladung und eines Moleküls des Lösungsmittels, sowie die Änderungen dieser Energien beim Ersetzen des Lösungsmittels durch ein Salz. Sie vernachlässigt die gegenseitige Energie zweier Moleküle des Lösungsmittels und die zwischen einem Molekül des Lösungsmittels und einem Ion oder zwischen zwei Ionen, die nicht durch die Ionenladungen bedingt ist. Dies ist klar zu ersehen aus dem Debyeschen Ladeprozeß[5]) in welchem explizite angenommen wird, daß das thermodynamische Potential des Überganges von unendlicher Verdünnung zu der betrachteten Konzentration für entladene Moleküle die gleiche ist wie für ideale Lösungen und daß das thermodynamische Potential des Ladeprozesses vollständig durch die elektrostatische Arbeit gegeben ist. Dies ist gleichbedeutend unserer Annahme $\ln f = \ln f'$.

Die unberücksichtigten Energien sind im Vergleich zu den berücksichtigten klein, aber nicht unbedingt klein im Vergleich zu den Änderungen dieser Energien mit der Konzentration. Wir können daher wahrscheinlich eine bessere Annäherung erhalten, indem wir annehmen, daß $\ln f = \ln f' + \ln f''$, wo $\ln f'$ durch unsere Gleichungen gegeben ist, und $\ln f''$ gleich ist der entsprechenden Größe für ein ideales Gas mit gleich großen Molekülen, so daß wir also den zweiten Teil der Annahme von Debye beibehalten, den ersten jedoch abändern[23]). Diese

21) Lewis und Randall, Thermodynamics, S. 283, McGraw-Hill Book Co. 1923.

22) Siehe Fajans, Zeitschr. Elektrochem. **34**, 512, 1928.

23) Dieses Vorgehen ist ähnlich dem von Bjerrum beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem anderen (Faraday Soc. **23**, 445, 1927), obgleich mir die Rechtfertigung im vorliegenden Falle besser zu sein scheint. In alkoholischen Lösungen streben die Alkoholmoleküle danach, sich mit ihren Kohlenwasserstoffenden nach einem Edelgasmolekül zu einzustellen, aber nach einem Ion zu mit ihren Hydroxylgruppen, so daß die unmittelbare Umgebung eines Ions in Alkohol eher einer Wasserhülle als einer Alkoholhülle ähnlich scheint. Deshalb tritt in der Freien Energie des Ladeprozesses bei Alkoholösungen ein weiteres Glied auf, das mehr oder weniger vollständig dasjenige kompensiert, das von Bjerrum für die Übertragung der neutralen Moleküle eingeführt wurde. Im Wasser, wo die Moleküle des Lösungsmittels fast symmetrisch sind, darf dieses Glied wohl vernachlässigt werden.

Wirkung kann nur in sehr grober Annäherung berechnet werden. Obgleich nicht zu erwarten ist, daß die Edelgase in wäßrigen Lösungen dem Henry-schen Gesetz gehorchen werden, so können doch die Abweichungen nicht direkt gemessen werden, da die Löslichkeiten viel zu gering sind. Gemäß der Theorie für zwei nichtpolare Flüssigkeiten, welche beim Mischen keine Volumenänderungen[24]) ergeben, sollten die beiden Aktivitätskoeffizienten sein:

$$RT \ln f_0'' = AV_0 V_s^2 c_s^2, \qquad (26)$$

$$RT \ln f_\pm'' = \frac{2}{\nu} AV_s^2 c_s (1 - V_s c_s/2), \qquad (27)$$

wobei die c die Konzentrationen in Mol/l sind, die V die Molarvolumina in Liter. A kann aus diesen Volumina und den Verdampfungswärmen U bestimmt werden durch die Beziehung

$$A = \left(\sqrt{\frac{U_0}{V_0}} - \sqrt{\frac{U_s}{V_s}} \right)^2.$$

Bei Wasser als Lösungsmittel und für 20° C wird $\frac{AV_0}{RT}$ gleich 17,8 für eine zweite Komponente mit der Verdampfungsenergie 0, 8,4 für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, 6,8 für Benzol. Die Löslichkeit des Wassers in Benzol führt zu 6,0 bei 20° und 6,5 bei 5,4°. Die Berechnung des Einflusses des Salzes auf die DK wurde durchgeführt unter der Annahme, daß A für alle Salze gleich ist, und zwar 5,75 bei 25° und 7,2 bei 0°. Dies sollte wenigstens die Größenordnung ergeben, obgleich die mangelnde Kenntnis dieses Faktors eine weitere Unsicherheit zu unseren Berechnungen hinzufügt. Diese Unsicherheit wird noch erhöht durch die Tatsache, daß die Volumenänderung bei Verdünnung für solche Salzlösungen beträchtlich ist, so daß wir nicht genau wissen, welche Größe wir für V_s einsetzen sollen. Bei den Gefrierpunktsmessungen haben wir das gemessene Volumen einer Molarlösung eingesetzt und bei den Messungen der elektromotorischen Kraft das gemessene Volumen in den konzentriertesten Lösungen, deren spezifischen Gewichte uns bekannt waren.

Aus Gleichung (27) ersehen wir, daß ln f'' anfangs der Salzkonzentration proportional st, daß der Faktor jedoch mit zunehmender Konzentration abnimmt, so daß die Wirkung der nicht-ionischen Kräfte ähnlich ist dem Effekt einer Zunahme der DK. Der Faktor ist dem Quadrate des Molvolumens des Salzes proportional, so daß er nicht eine additive Eigenschaft der Ionen ist. Außerdem ist der Effekt für große Ionen gar nicht zu vernachlässigen. Dieser Effekt allein würde die Gefrierpunktserniedrigung für molare Cäsiumjodidlösungen auf 46 Proz. des Wertes für eine ideale Lösung erniedrigen.

Die Größe des Effektes zeigt sich auch in der großen Differenz zwischen den Werten von β und β' in Tabelle III und IV, die ihn berücksichtigen und denjenigen in Tabelle I und II, welche ihn unberücksichtigt lassen. Die gestrichelten Linien in Fig. 3 bis 5 zeigen den Einfluß auf die berechnete elektromotorische Kraft. Die untere Linie ist für eine lineare DK und die obere für ein lineares $1/D$. Da die DK-Funktionen größer werden, wird das Auseinandergehen der Kurven größer. Der Effekt ist am kleinsten bei Lithiumchlorid, das ein kleines Volumen hat; und am größten bei Kaliumchlorid, das ein großes Volumen hat. Er ist nie sehr groß für lineares $1/D$, weil Gleichung (27) beinahe dieselbe Form hat wie der Effekt der DK-Änderung auf diese Funktion. Eine Durchsicht der Tabellen zeigt, daß die Anomalien bei den Ionen, die die DK vergrößern und bei den kleinen Ionen, die eine größere Zunahme verursachen als die größeren, verschwunden sind. Die Werte von β' in Tabelle IV sind so angenähert additiv, wie man es bei den zahlreichen Approximationen, die notwendigerweise in unsere Berechnungen eingehen, eben erwarten kann. Die Werte in Tabelle III sind noch immer bei weitem nicht additiv, doch weichen sie in entgegengesetzter Richtung von denen in Tabelle I ab. Dies weist darauf hin, daß entweder unser Wert von A zu hoch gewählt worden ist, oder daß eine so einfache Gleichung wie Gleichung (27) für so große Konzentrationen bis zu 4 Mol ungenügend ist: vielleicht wirken diese beiden Faktoren auch zusammen.

Tabelle III.

Konstanten der elektromotorischen Kraft, mit Berücksichtigung der nicht-ionischen Kräfte.

Salz	β	β'	β/ν	β'/ν
LiCl	0,0608	0,0907	2,9	4,3
LiBr	0,0708	0,1126	2,7	4,3
NaCl	0,0593	0,0876	3,0	4,5
NaBr	0,0735	0,1199	2,7	4,3
KCL	0,07615	0,1254	2,4	4,0
KBr	0,0946	0,1778	2,5	4,7

Tabelle IV.

Gefrierpunktskonstante β', mit Berücksichtigung der nicht-ionischen Kräfte.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	. . .	0,084	0,119	> 0,169
Na^+	. . .	0,056	0,093	0,170
K^+	0,060	0,095	0,142	0,255
Rb^+	0,075	0,115	. . .	. . .
Cs^+	0,146	0,166	. . .	0,314

24) Scatchard, Chemical Reviews **8**, 321, 1931.

In den zwei letzten Kolonnen der Tabelle III und in Tabelle V stehen die Zahlen von β/v und β'/v. Diese Verhältnisse sind ebenso konstant wie die β oder β' selbst additiv sind, und deuten also an, daß die Dielektrizitätskonstante-Veränderung, die für das chemische Potential in Betracht kommt, nur durch die Lösungsmittelverdrängung entstanden ist.

Tabelle V.

Gefrierpunktskonstante β'/v, mit Berücksichtigung der nicht-ionischen Kräfte.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	. . .	4,2	4,6	>4,6
Na^+	. . .	2,5	4,2	4,6
K^+	4,6	3,3	4,1	5,4
Rb^+	4,2	3,4	. . .	. . . .
Cs^+	5,3	3,7	. . .	5,6

Diskussion.

Fowler[25]) hat die Debyesche Methode kritisiert wegen der ungesicherten Kombination des Boltzmannschen Gesetzes mit der Poissonschen Gleichung, die nur eine angenäherte Lösung zu geben vermag und lediglich auf Konzentrationen von weniger als ungefähr 1/100 Mol angewendet werden darf. Wenn ich auch die Berechtigung dieser theoretischen Einwendungen anerkenne, so sehe ich doch keinen Grund für eine solche willkürliche Beschränkung auf bestimmte Konzentrationen. Es ist sogar nicht unbegründet anzunehmen, daß seine Kritik um so weniger berechtigt ist, je höher die Konzentration ist. Versuche, das Problem ohne die Poissonsche Gleichung zu lösen[26, 27]), bestätigen das Debye-Hückelsche Ergebnis für verdünnte Lösungen innerhalb der Genauigkeit der anderen Methode. Die vorliegenden Berechnungen, welche die dem Debyeschen Bilde am besten entsprechenden Salze in sich schließen, zeigen, daß die Unsicherheit, die durch die Anwendung der Poissonschen Gleichung entsteht, nicht größer ist als die, die unserer Unkenntnis über die Natur der Parameter, die für konzentrierte Lösungen eingeführt werden müssen, zuzuschreiben ist. Unglücklicherweise ist diese Grenze größer als zu wünschen wäre.

Die Gleichungen erklären wenigstens angenähert die Natur der Veränderung der osmotischen und Aktivitätskoeffizienten wie sie von Fajans und Karagunis[3]) gefunden wurden. Die hohen Werte, die sich ergeben, wenn ein Ion groß und das andere klein ist, erklären sich aus der Tatsache, daß die Wirkung der abnehmenden DK β/b proportional ist, und daß große Ionen β, kleine hingegen $1/b$ zu vergrößern suchen. Die kleinen beobachteten Werte, wenn beide Ionen groß sind, folgen aus der Tatsache, daß die Wirkung der nicht-ionischen Kräfte, die der Verminderung der DK entgegen wirken, V_i^2 proportional ist.

Die Ausdehnung auf unsymmetrische, nicht edelgasähnliche Ionen hängt von drei Faktoren ab. Ist die Energiedichte für beide Ionen nicht gleich, so ist A gegeben durch:

$$A = \left(\sqrt{\frac{U_0}{V_0}} - \frac{V_+ \sqrt{\frac{U_+}{V_+}} + V_- \sqrt{\frac{U_-}{V_-}}}{V_+ + V_-} \right)^2 . \quad (29)$$

Die Wirkung der Volumenvergrößerung eines Ions ist um so geringer, je größer die Kohäsionsenergie der Ionen ist, so lange als die beiden Energien kleiner sind als die des Lösungsmittels, und wenn das größere Ion eine große Kohäsionsenergie hat, so wird die Wirkung der nicht-ionischen Kräfte sehr gering. Wenn das gemeinsame Ion einen starken Einfluß auf die DK hat, so werden die Aktivitätskoeffizienten um so größer je kleiner das mit ihm verbundene Ion ist, da kleine Ionen viel zu $1/b$ beitragen. Wenn das gemeinsame Ion viel zu $1/b$ beiträgt, werden sich die Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Größe des anderen Ions vergrößern, und zwar durch den Beitrag zu β. Für unsymmetrische Ionen wird der Beitrag zu $1/b$ nicht von dem Radius des ganzen Ions abhängen, sondern nur von dem Teil, in welchem die Ladung konzentriert ist. Man kann vielleicht vorhersagen, daß die unsymmetrischeren großen Anionen sich ähnlich den kleinen symmetrischen verhalten werden, doch vermögen wir nicht vorherzusagen, ob diese Ähnlichkeit stark genug sein wird, um die Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten in derselben Reihenfolge zunehmen zu lassen wie die Größe der Kationen. Die bisherigen Daten genügen aber nicht, um unsere Voraussage zu prüfen.

Ist die DK des Lösungsmittels klein oder die Ionenladung groß, so erhöht sich die Wirkung der elektrischen Kräfte, ohne daß sich die Wirkung der nicht-ionischen Kräfte merklich verändert. Deshalb werden wir nicht eine so große Abnahme für zwei große Ionen erwarten. Immerhin kann man erwarten, daß die Aktivitätskoeffizienten bei abnehmender Größe des Kations zunehmen, wenn der Beitrag des Kations zu $1/b$ den Beitrag zu β überwiegt, so wie es bei den Erdalkalihalogeniden der Fall zu sein scheint.

Die Verdünnungswärmen lassen sich viel schwerer untersuchen. Wir müssen nicht nur die

25) Fowler, Statistical Mechanics, S. 194, 316, Cambridge University Press 1929.

26) Milner, Phil. Mag. **23**, 551, 1912. Siehe auch Nonhebel und Hartley, ibid. **2**, 586, 1926.

27) Kramers, Proc. Sect. Sci. Amsterdam **30**, 145, 1927.

fünf Parameter kennen, die für die chemischen Potentiale erforderlich sind, sondern auch ihre Ableitungen nach der Temperatur. Für edelgasähnliche Ionen können wir aus Angaben, die nicht Messungen des chemischen Potentials entnommen sind, vier der fünf Parameter angenähert berechnen. Für die Temperaturkoeffizienten können wir jedoch nicht gleich vorgehen. Obgleich sich die Ionenradien so wenig mit der Temperatur verändern, daß die aus den kristallographischen Messungen bestimmten Werte für jede Temperatur eines beträchtlichen Bereiches genügend konstant sind, so können wir doch nicht a priori annehmen, daß ihre Temperaturkoeffizienten zu vernachlässigen sind. Die Bestimmung des Salzvolumens aus Dichtemessungen ist zu ungenau, um seinen Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, und jede Schätzung der Temperaturveränderung von A in den Gleichungen (26) und (27) ist unsicherer als die Schätzung von A selbst. Über die Temperaturveränderung von β oder β' wissen wir gar nichts. Selbst wenn wir β und β' aus Messungen des chemischen Potentials bestimmen, so bleiben noch die fünf Temperaturkoeffizienten übrig. Für den Fall der Alkalihalogenide wird es möglich, diese für jedes Ion auf vier zu reduzieren, wovon einer, dA/dT, für alle Ionen gleich sein sollte. Es würde sehr großes Vertrauen in die Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse, wie in die Exaktheit der theoretischen Gleichungen, verlangen, wenn man versuchen wollte, diese Parameter aus den Verdünnungswärmen zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit gegebenen Gleichungen sind zu kompliziert, um für praktische Interpolationen verwendbar zu sein; für diesen Zweck ist die Hückelsche Näherung vollständig ausreichend. Um jedoch die Eigenschaften der Ionen zu bestimmen, ist das einfachere Verfahren unangebracht. Die hier abgeleiteten Gleichungen berücksichtigen die gegenseitigen Energien: zweier Ionen, eines Ions und eines neutralen Moleküls, und zweier neutraler Moleküle. Wahrscheinlich erklären sie mit genügender Genauigkeit alle diese Wechselwirkungen in einer Elektrolytlösung, ausgenommen die Quantenenergien, welche zu wirklichen chemischen Verbindungen führen.

(Eingegangen 4. Juli 1931.)

Die Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften dünner Quarzfäden.

Von O. Reinkober.

(Nach Versuchen gemeinsam mit J. Maul.)

Wie man weiß, nimmt die Zerreißfestigkeit dünner Quarz- und Glasfäden ebenso wie auch in geringerem Maße die von Metallen mit kleinerwerdendem Durchmesser der Fäden zu, und zwar angenähert nach der Beziehung:

$$Z = \frac{a}{d} + b,$$

wobei d der Durchmesser des Fadens, a und b Konstanten bedeuten. Einen Beitrag zur Klärung der besonderen Strukturverhältnisse, die hier vorliegen, kann die Untersuchung der elastischen Konstanten von dünnen Fäden in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser liefern; im folgenden werden die Resultate solcher Messungen an dünnen Quarzfäden mitgeteilt. Zur Durchführung der Messungen des Elastizitätsmoduls und des Torsionsmoduls wurden Quarzfäden verschiedener Herkunft verwendet, die jedoch in ihrem elastischen Verhalten keine außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Abweichungen voneinander zeigten. Der weitaus größte Teil der benutzten Fäden stammte von der Firma Heräus, Hanau; die dünnsten der untersuchten Fäden bis herab zu einem Durchmesser von 1 μ waren von Edelmann, München, beschafft. Ferner wurden Fäden untersucht, die nach dem bekannten Verfahren mit dem Knallgasgebläse ausgeblasen wurden. Auf die Untersuchung solcher frisch hergestellter Fäden wurde besonderer Wert gelegt, da sich früher gezeigt hatte, daß diese eine größere Zerreißfestigkeit gegenüber alten Fäden besaßen. Es lag daher nahe, auch in bezug auf die Elastizitätskonstanten solche Verschiedenheiten zu erwarten, was sich jedoch nicht bestätigte.

Es wurde zunächst der Elastizitätsmodul der Quarzfäden bestimmt, und zwar nach der bekannten Zugmethode. An das eine Ende des Fadens wurde möglichst zentrisch ein kleiner Haken mit Schellack angekittet, der aus einem 0,1 mm starken Kupferdrahte gebogen war. Mit dem anderen Ende wurde der Faden ebenfalls mit Schellack an einen 0,1 mm starken Kupferdraht gekittet, der an einen Messingzylinder gelötet war. Dieser wurde in ein Stativ festgeklemmt, so daß der Faden senkrecht herabhing; in den Haken wurde eine Waagschale eingehängt und mit Gewichten belastet. Mit einem Mikroskop, bei dem ein Skalenteil des Okularmikrometers 0,0625 mm entsprach, später mit einem solchen, bei dem ein Skalenteil

0,0133 mm betrug, wurde die Verlängerung bei einer bestimmten Belastung P abgelesen und dann mit Hilfe der bekannten Beziehung

$$E = \frac{P \cdot l}{\lambda \cdot r^2 \cdot \pi}$$

der Elastizitätsmodul E berechnet. Die Länge l der Fäden, die 10 cm nicht überschritt, wurde mit dem Kathetometer gemessen. Die aufgelegten Gewichte schwankten je nach der Dicke der Fäden zwischen 2 und 60 g. Bei ganz dünnen Fäden wurde die Waagschale durch einen Kupferhaken ersetzt, in den die Gewichte eingehängt wurden, deren Wert vorher bis auf 1 mg genau bestimmt war. Es wurde bei jedem Versuch darauf geachtet, ob der Faden bei Entlastung wieder seine ursprüngliche Länge annahm; eine merkliche elastische Nachwirkung wurde niemals beobachtet. Außerdem war die Verlängerung stets proportional der Belastung, und zwar war sie dies bis zum Bruch, wie an verschiedenen Fäden festgestellt werden konnte. Man beobachtete Verlängerungen bis zu 0,7 mm; das sind 11,2 Skalenteile im ersten und 52,5 Skalenteile im zweiten Mikroskop. Bei der Messung selbst wurden immer 12 Ablesungen gemacht, die dann gemittelt wurden. Die Zehntel der Skalenteile konnten noch mit Sicherheit geschätzt werden; der Fehler der Dehnungsmessung blieb daher im allgemeinen unter 1 Proz. Um Erschütterungen und Schwingungen zu vermeiden, wurden sämtliche Versuche auf einer in die Wand eingelassenen Steinplatte ausgeführt. Sämtliche Angaben beziehen sich auf Zimmertemperatur.

Zum Vergleich wurde bei denselben Fäden der Elastizitätsmodul auch durch Biegungsversuche bestimmt. Man mußte jedoch dabei von vornherein auf die Untersuchung von Fäden unter 15 μ Dicke verzichten, da diese bei brauchbarer Länge nicht mehr genügend starr waren. Zunächst wurden die Fäden an einem Ende horizontal eingeklemmt, um aus der durch die Belastung des freien Endes bewirkten Biegung den Elastizitätsmodul zu ermitteln. Es war jedoch meist nicht möglich, die Fäden waagerecht einzuspannen, was wohl auf gewisse Spannungen innerhalb oder auf der Oberfläche der Fäden zurückzuführen ist. Brauchbar war die andere Methode, die auch, allerdings an wesentlich dickeren Fäden von 112 bis 117 μ Durchmesser, von Threlfall[1]) angewendet wurde, bei welcher der Faden mit seinen Enden auf zwei Unterlagen lose aufgelegt und dann in der Mitte belastet wurde. Aus der beobachteten Durchbiegung wurde dann nach der bekannten Formel

$$E = \frac{P \cdot l^3}{12 \cdot h \cdot r^4 \cdot \pi}$$

der Elastizitätsmodul ausgerechnet. Als Auflage wurden zwei Stahlschneiden benutzt, deren Abstand von 1,5 bis 5 cm verändert wurde. Zur Belastung in der Mitte des Fadens dienten Reiter aus Aluminiumdraht von den Gewichten 0,18 bis 0,3 mg. Die Durchbiegung wurde mikroskopisch beobachtet. Es ergaben sich Durchbiegungen, die 1 mm nicht überschritten und in der Regel auch nicht unterhalb von 0,3 mm lagen. Der Schneidenabstand wurde mit einem aufgelegten Lineal bis auf 0,1 mm genau abgelesen; er schwankte zwischen 1,5 und 5 cm. Die so für den Elastizitätsmodul gewonnenen Werte stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der Verlängerung gefundenen überein.

Der Durchmesser der Fäden wurde mit einem Mikroskop mit geeichtem Okularmikrometer bestimmt. Die Fäden wurden auf einem Objektträger in Glyzerin oder besser noch in Klebwachs (aus Bienenwachs und Wollfett zusammen geschmolzen) eingebettet, was eine deutlichere Einstellung der sonst oft unscharfen Ränder ermöglichte. Wie besondere Kontrollmessungen früher schon gezeigt hatten[1]), ergaben sich so einwandfrei die richtigen Durchmesser. Wenn bei einzelnen Fäden Ungleichmäßigkeiten in der Dicke auftraten, wurden diese durch zahlreiche Messungen und Mittelwertsbildung berücksichtigt. Bei den zu den Messungen benutzten Fäden, die bis 10 cm lang waren, traten gelegentlich Dickenabweichungen bis zu 5 Proz. auf. Außer den Dickenabweichungen zeigten sich bei der mikroskopischen Untersuchung oft Längsstreifen, die durchweg bei den mit der Hand ausgezogenen, selten bei den vom Gebläse geblasenen und bei den Fabrikfäden auftraten. Es liegt Grund dafür vor, diese Streifen als Längsfurchungen bzw. Rillen des Fadens anzusehen, was jedoch nicht ganz einwandfrei festgestellt werden konnte. Da diese Fäden auch unter sich stark abweichende Resultate ergaben, wurden die an ihnen gewonnenen Resultate nicht berücksichtigt. Man kann annehmen, daß diese Unregelmäßigkeiten immer dann entstehen, wenn die Temperatur beim Ziehen des Quarzes nicht hoch genug war. Der Querschnitt aller Fäden ist mit genügender Genauigkeit als kreisförmig anzunehmen, da weder durch Drehung bei der mikroskopischen Dickenmessung noch bei Biegungsversuchen

1) R. Threlfall, Phil. Mag. (5) **30**, 99, 1890.

1) O. Reinkober, Physik. Zeitschr. **31**, 243, 1930.

Abweichungen von der Kreisform festgestellt wurden. Auch die öftere direkte Beobachtung der Bruchfläche im Mikroskop zeigte stets einen kreisförmigen Querschnitt.

Die Versuchsergebnisse für den Elästizitätsmodul sind in Fig. 1 zusammengestellt, wo der Modul als Funktion des Fadendurchmessers aufgetragen ist. Da die einzelnen gemessenen Werte für den Modul auch bei Fäden von gleicher Dicke erhebliche Abweichungen voneinander infolge der Meßfehler aufweisen, mußte, um die Abhängigkeit des Moduls vom Radius quantitativ erkennen zu können, eine sehr große Anzahl von Versuchen durchgeführt werden. Die in Fig. 1 eingezeichnete ausgezogene Kurve ist durch zonenweise Mittelwertsbildung aus den Einzelwerten konstruiert. Bei den ganz kleinen Fadendurchmessern stimmt die aus der Diskussion der Meßgenauigkeit berechnete Fehlergrenze angenähert mit der aus der Streuung der Einzelmessungen gefundenen. Bei größeren Durchmessern dagegen ist die Streuung größer als die berechnete maximale Streubreite der Messungen (z. B. bei 50 μ berechnet 6 Proz., gefunden 16 Proz.). Es ist daher nicht ganz ausgeschlossen, daß die Kurve, welche den wahren Elastizitätsmodul gibt, höher liegt, als die Mittelwertskurve, ähnlich wie das bei der Zerreißfestigkeit anzunehmen war (l. c.). Da aber bei den Elastizitätsmessungen die Einwirkung von Strukturunregelmäßigkeiten weniger eindeutig zu übersehen ist, wurde zunächst als maßgebend für den Verlauf des Elastizitätsmoduls die Mittelwertskurve angenommen. Inwieweit Struktur-

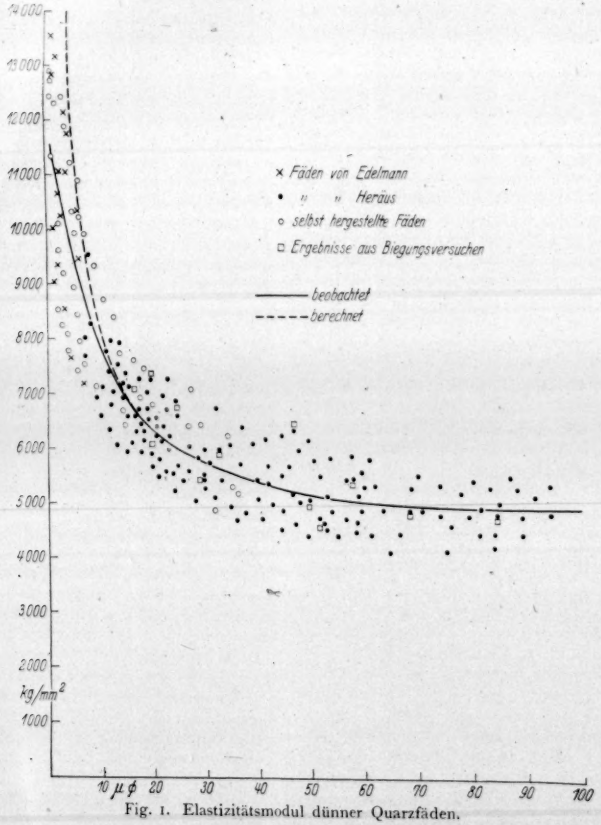


Fig. 1. Elastizitätsmodul dünner Quarzfäden.

unregelmäßigkeiten von der Art, wie sie sich als „Spiegelstellen" bei Zerreißversuchen bemerkbar machen, eine Rolle spielen, läßt sich ohne besondere eingehende Untersuchung dieser Spiegelstellen an den Zerreißflächen, die aber bei den kleinen Querschnitten, um die es sich hier handelt, recht schwierig sind, nicht beurteilen.

Die Kurve der Fig. 1 zeigt jedenfalls eindeutig den starken Anstieg des Elastizitätsmoduls mit abnehmendem Durchmesser der Fäden. Danach ist es nicht möglich, wie es von Tomlinson und Barrell vorgeschlagen wurde[1]), die gemessene elastische Dehnung und den Elastizitätsmodul dazu zu benutzen, den sonst nur mit Schwierigkeit genau zu bestimmenden Durchmesser sehr dünner Fäden zu ermitteln, da man eben nicht, wie es Tomlinson und Barrell tun, mit einem einheitlichen Werte des Moduls rechnen kann.

Bei den früheren Zerreißversuchen (l. c.) zeigten die frisch hergestellten Fäden im Vergleich zu alten eine größere Festigkeit; bei den hier angestellten Elastizitätsmessungen wurden keine abweichenden Eigenschaften von frischen gegenüber alten Fäden gefunden.

Die ausgezogene Kurve der Fig. 1 wird, abgesehen von dem obersten Teile, am besten durch die Funktion dargestellt:

$$E = \frac{a}{d} + b,$$

wo a und b die Werte 36000 und 4500 haben, wenn der Durchmesser d in μ und E in kg/mm² gemessen wird. Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls und der Zerreißfestigkeit vom Durchmesser des Fadens läßt sich also durch die gleiche Funktion ausdrücken. Je dicker die Fäden werden, um so mehr nähert sich die Kurve einer Graden, was mit der z. B. von Bach[2]) für andere Materialien angegebenen Abhängigkeit übereinstimmt.

Nachdem diese Messungen die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Durchmesser der Fäden ergeben hatten, wurde nun auch der Torsionsmodul in der gleichen Weise untersucht. Es sei vorweggenommen, daß auch hier die gleiche gesetzmäßige Abhängigkeit besteht, wie beim Elastizitätsmodul.

Der Torsionsmodul wurde aus der Dauer von Torsionsschwingungen berechnet, die ein an dem Faden hängender Körper von bekanntem Trägheitsmoment Θ ausführt. Aus der Schwingungsdauer t, der Länge l und dem Radius r des Fadens ergibt sich dann für den Torsionsmodul

$$F = \frac{8\pi l \cdot \Theta}{r^4 \cdot t^2}.$$

Die Fäden wurden an einem Ende mit Schellack an einen Stift festgekittet, der in einem Halter drehbar eingeklemmt werden konnte; mit dem anderen Ende wurden sie an einen 0,1 mm starken Kupferdraht von etwa 2 cm Länge möglichst zentrisch angekittet. Bis zur Mitte dieses Drahtes war ein Gewinde aufgeschnitten, auf welches Metallscheiben von bestimmtem Trägheitsmoment aufgeschraubt werden konnten. An dem Draht selbst war ein kleiner Spiegel befestigt. Das aufgehängte System wurde durch Drehung des oberen Metallstiftes in Torsionsschwingungen versetzt. Die Schwingungsdauer ließ sich dann mit Spiegel und Fernrohr beobachten und wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Um Störungen durch Luftströmungen zu vermeiden, wurde das schwingende System in einen Kasten mit Fenster eingeschlossen, der auf einer in die Wand eingelassenen Steinplatte stand. Es wurde bei jedem Versuch besonders darauf geachtet, daß die Scheibe genau waagerecht hing, so daß die Schwingungen reine Torsionsschwingungen waren.

Die Länge und der Durchmesser der Fäden wurde wie oben bestimmt. Zur Bestimmung der Schwingungsdauer wurde immer die Zeit mehrerer Schwingungen, in der Regel 6—10, gemessen und die gefundene Zeit durch die Anzahl der Schwingungen dividiert. Bei jedem Versuch wurden 5 solche Messungen gemacht und die Resultate gemittelt; die Genauigkeit der Schwingungsdauer ließ sich so auf etwa ± 1 Proz. genau bestimmen; sie schwankte bei den einzelnen Messungen zwischen 10 und 15 sec, wobei die Länge der Fäden zwischen 8 und 10 cm betrug. Als Trägheitsmoment wurden Aluminiumscheiben von 1,4 bis 4 cm Durchmesser verwandt; sie waren genau zentriert und besaßen Trägheitsmomente von 1,8 bis 0,138 g × cm². Das Trägheitsmoment des Kupferdrahtes wurde berücksichtigt, das des Spiegels konnte vernachlässigt werden.

Die so gefundenen Werte für den Torsionsmodul wurden als Funktion des Fadendurchmessers aufgetragen (Fig. 2). Man sieht, daß auch hier der Modul mit Dünnerwerden des Fadens zuerst langsam, dann stark ansteigt. Als Fehlerquelle kommt in erster Linie die Ungenauigkeit der Dickenmessung in Betracht. Für die Größe dieser Unsicherheit ebenso wie auch für die Ermittelung der ausgezogenen

1) G. A. Tomlinson und H. Barrell, Journ. of Scient. Instr. 4, 410, 1927.
2) Bach-Baumann, Elastizität und Festigkeit. 9. Aufl. Berlin 1930.

Kurve aus den zahlreichen Einzelwerten gilt dasselbe, was beim Elastizitätsmodul gesagt ist. Infolge der bei den dünnen Fäden verhältnismäßig weiten Fehlergrenze war die große Häufung von Messungen nötig, um die Abhängigkeit des Moduls vom Durchmesser des Fadens quantitativ zu erfassen. Hier sind etwa 150 Versuche gemacht worden. Die Werte liegen so dicht, daß man eine verhältnismäßig sichere Kurve für die Abhängigkeit des Moduls vom Durchmesser des Fadens erhält. Wenn man auch hier in der gleichen Weise wie beim Elastizitätsmodul mittelt, erhält man die in Fig. 2 ausgezogene Kurve. Diese wird wieder am besten durch die Funktion

$$F = \frac{a}{d} + b$$

dargestellt, wo a und b die Werte 17000 und 2650 haben. Der Torsionsmodul zeigt also qualitativ das gleiche Verhalten wie der Elastizitätsmodul und die Zerreißfestigkeit. Die frisch hergestellten Fäden zeigen auch hier keine Abweichungen gegenüber solchen größeren Alters. Die für den Elastizitäts- und Torsionsmodul angegebenen Funktionen, die in den Fig. 1 und 2 gestrichelt eingezeichnet sind, bleiben nur bis zu einem gewissen kleinsten Werte des Fadendurchmessers (etwa 15 μ) in Übereinstimmung mit der Beobachtung, bei dünneren Fäden liegen die beobachteten Werte unterhalb der durch die Funktion gegebenen, welche sich ja bei sehr kleinen Fadendurchmessern dem Werte Unendlich nähert.

Rechnet man die in kg/mm² ausgedrückten Werte des Torsionsmoduls auf eine andere geeignet gewählte Maßeinheit um, so lassen sich die Kurven für Torsionsmodul einerseits und Elastizitätsmodul andrerseits praktisch vollkommen zur Deckung bringen. Nach den theoretischen Beziehungen zwischen den beiden Größen ist das auch unter bestimmten Voraussetzungen zu erwarten, da beide durch die bekannte Beziehung

$$F = \frac{1}{2(\mu + 1)} \cdot E$$

miteinander verbunden sind, wo μ die Poissonsche Zahl, Querkontraktion durch Längsdilatation, bedeutet. Berechnet man aus zusammengehörigen Werten von E und F die

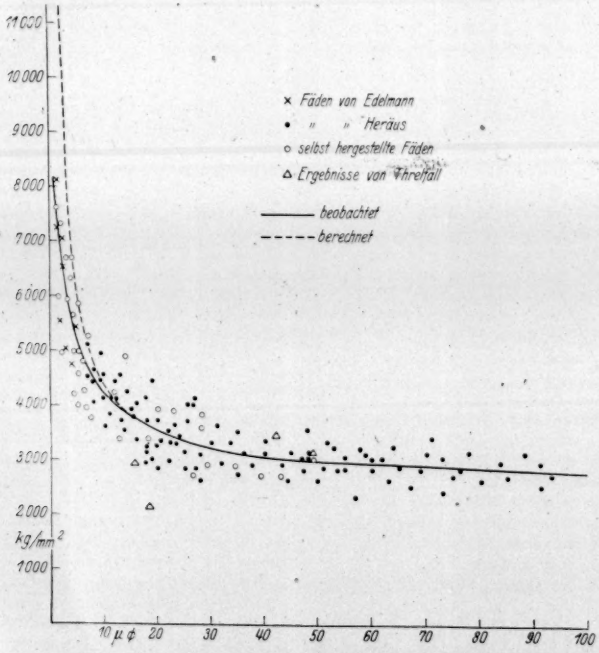


Fig. 2. Torsionsmodul dünner Quarzfäden.

Zahl μ, so findet man aber nicht wie gewöhnlich bei anderen Substanzen einen Wert von etwa 0,2 bis 0,4, sondern eine negative Zahl. Dieses von dem normalen abweichende Verhalten weist darauf hin, daß die Bedingungen, unter denen die gegenseitigen Beziehungen der Elastizitätskonstanten abgeleitet sind, bei den Quarzfäden nicht erfüllt sind, sondern daß wir es hier wohl mit Inhomogenitäten im Fadenmaterial zu tun haben.

Im Hinblick auf einen Vergleich mit der früher bestimmten Zerreißfestigkeit[1]) wurde weiterhin noch die Biegungsfestigkeit der Quarzfäden untersucht, wobei allerdings nicht so zahlreiche Messungen durchgeführt wurden wie vorher. Beobachtet man die Belastung P, bei welcher der Bruch eines auf zwei Schneiden ruhenden und in der Mitte durchgebogenen Fadens erfolgt, so ist die Biegungsfestigkeit

$$K = \frac{P \cdot l}{\pi \cdot r^3}.$$

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß der Faden auf zwei Schneiden aufgelegt und von oben her vermittels einer dritten Schneide mit bestimmter Kraft in der Mitte durchgebogen wurde, bis er brach, oder, falls der Schneidenabstand zu groß war und ein Bruch nicht eintrat, durchglitt. Der Schneidenabstand mußte bei den dünnsten Fäden auf einige Millimeter verringert werden, damit die Fäden brachen, ohne sich zu sehr durchzubiegen oder gar ohne Bruch zwischen den Schneiden durchzugleiten. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, nach dieser Methode die Biegungsfestigkeit von Fäden zu bestimmen, deren Durchmesser kleiner als etwa 50 μ war.

Es ergaben sich für K Werte, die in der zweiten Spalte der Tabelle I eingetragen sind. Die Unsicherheit der Zahlen beträgt etwa 10 Proz. Die Werte der Tabelle sind Höchstwerte, die so entstanden, daß bei jedem Faden im allgemeinen vier Versuche gemacht und die höchsten Werte ausgewählt wurden.

Tabelle I.

Durchmesser in μ	Festigkeit K in kg/mm² (Biegung)	Festigkeit Z in kg/mm² (Zug)
48	56	49,6
56	64	44,3
57	93	43,5
60	69	42,3
65	63	39,7
74	49	36,5
78	55	35,3
108	61	28,8
112	49	28,3

1) O. Reinkober, Physik. Zeitschr. **32**, 243, 1931.

Bekanntlich findet man im allgemeinen die direkt ermittelte Zugfestigkeit kleiner als die aus der Biegungsfestigkeit abgeleitete, was sich auf die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen gedehnten bzw. gedrückten Schichten aufeinander zurückführen läßt. Für die Zugfestigkeit der dünnen Quarzfäden wurde früher die Beziehung gefunden:

$$Z = \frac{1700}{d} + 15,$$

wo der Durchmesser d in μ und Z in kg/mm² gemessen ist. Diese Werte der Zugfestigkeit sind in der letzten Spalte der Tabelle II eingetragen. Wenn auch die Werte der Biegungsfestigkeit wegen der geringeren Anzahl von Messungen in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken, so ist doch auch hier der Anstieg der Festigkeit mit abnehmendem Fadendurchmesser erkennbar. Man sieht ferner, daß die aus den Biegungsversuchen abgeleitete Zugfestigkeit durchweg größer ist als die direkt ermittelte. Andeutungsweise, jedoch nicht mit Sicherheit zu behaupten, zeigt sich ein Anwachsen dieser Differenz mit zunehmendem Fadendurchmesser.

Die Gesetzmäßigkeit, welche die Beziehung zwischen den Elastizitätskonstanten einerseits und der Zerreißfestigkeit andererseits ausdrückt, ist von der Form

$$K = \frac{a}{d} + b.$$

Multipliziert man die Gleichung mit $d^2\pi$, so ergibt sich links statt der spezifischen Konstanten die Kraft, die an dem ganzen Querschnitt angreift. In der rechten Seite der Gleichung kommt dann augenfällig zum Ausdruck, daß die Widerstandskraft, welche das Material einer Dehnung, Tordierung oder Zerreißung entgegensetzt, sich aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der eine proportional dem Querschnitt, der andere proportional der Oberfläche ist. Griffith[1]) sucht das von ihm bei Glas gefundene Anwachsen der Zerreißfestigkeit dadurch zu erklären, daß die Moleküle in dem Faden eine bestimmte Richtung haben, in der eine maximale gegenseitige Anziehung stattfindet. Während nun im allgemeinen die Vektoren ungeordnet liegen, kann, wenn sie alle gleichgerichtet sind, eine maximale Anziehung auftreten, die sich an dem betreffenden Material in einer größeren Festigkeit äußert. Speziell nimmt nun Griffith an, daß die Gleichrichtung bei Fäden immer vollkommener ausgebildet ist, je dünner sie sind, und daß die Richtung der Vektoren größter Anziehung axial gerichtet ist. Die Moleküle sollen also in Ketten parallel zur Fadenachse angeordnet sein.

1) B. A. Griffith, Phil. Trans. **221**, 164, 1921.

Mit diesen Annahmen läßt sich natürlich die Zunahme der Zerreißfestigkeit und die Abnahme der relativen Verlängerung mit geringer werdender Dicke erklären. Darin kommt aber nicht die wesentliche Rolle zum Ausdruck, die nach den vorliegenden Messungen anscheinend die Oberflächenschicht spielt, man müßte denn annehmen, daß die Griffithschen Molekülketten sich besonders in der Oberflächenschicht zusammendrängen. Die Zunahme des Torsionsmoduls läßt sich dagegen kaum mit Hilfe der Griffithschen Theorie erklären; hier liegen die Verhältnisse komplizierter, da auch Kräfte senkrecht zur Fadenachse auftreten.

Ganz allgemein kann man eine Erklärung für den Anstieg der Materialkonstanten darin sehen, daß man der Oberflächenschicht eines Fadens andere Eigenschaften zuschreibt, als der übrigen Masse des Fadens. Diese Schicht besitzt vielleicht größere Dichte als die übrige Masse und setzt allen Kräften einen besonderen Widerstand entgegen. Je dünner der Faden ist, um so größere Bedeutung kommt dem ersten Gliede der Gleichung zu; denn der Querschnitt nimmt proportional dem Quadrate, die Oberfläche dagegen proportional der ersten Potenz des Fadendurchmessers ab. Nimmt man nun an, daß der Oberflächenschicht eine bestimmte nicht zu große Dicke zukommt, dann kann auch für die beim Elastizitäts- und Torsionsmodul für die dünnsten Fäden gefundene Abweichung von der Funktion $K = \frac{a}{d} + b$ (vgl. S. 37) eine Erklärung gegeben werden. Die Abweichung besteht darin, daß die Funktion für $r = 0$ unendlich wird, während die experimentell gefundene Kurve für $r = 0$ einem endlichen Werte zustrebt (Fig. 1 u. 2). Dieses Verhalten zeigt sich übrigens auch schon bei der Zerreißfestigkeit[1]), tritt aber in den Kurven für die Elastizitätskonstanten viel deutlicher in Erscheinung als bei der Zerreißfestigkeit. Zur Ergänzung der Figurendarstellung sind in der Tabelle II die beobachteten Werte des Elastizitätsmoduls einerseits und des Torsionsmoduls andererseits mit der aus den zugehörigen Gleichungen berechneten Werten zusammengestellt: In den Zahlen kommt deutlich das relative Kleinerwerden der beobachteten Werte bei kleinerem Durchmesser der Fäden zum Ausdruck.

Einen Durchschnitt des Fadens kann man sich also wohl so vorstellen, daß der Kern von einem Kreisring von geringer Dicke umgeben ist, welcher andere Eigenschaften besitzt, als der Kern selbst. Nimmt nun der Durchmesser ab, so wird von einem bestimmten Fadendurchmesser ab der Kern praktisch ganz verschwinden. Die Abhängigkeit vom Radius würde dann bei dünner werdenden Fäden aufhören, d. h. der Elastizitätsmodul konstant sein. Die Kurve müßte von dieser bestimmten Dicke ab in eine Parallele zur Abszissenachse übergehen. Dieses Umbiegen der Kurve kann bei den Messungen nicht zum Ausdruck kommen, da so extrem dünne Fäden nicht mehr untersucht werden konnten. Bemerkenswert und für weitere Erklärungsversuche des ganzen Erscheinungskomplexes vielleicht von Wichtigkeit ist die Beobachtung, daß das Altern der Fäden sich wohl bei der Zerreißfestigkeit bemerkbar macht, welche mit zunehmendem Alter der Fäden abnimmt, nicht aber bei den Elastizitätskonstanten, die von dem Alter der Fäden unabhängig gefunden wurden.

1) Physik. Zeitschr. **32**, 245, 1931. Fig. 1.

Tabelle II.

Elastizitätsmodul E und Torsionsmodul F in kg/mm².

Durchmesser μ	E beob.	E ber.	Δ beob.-ber.	F beob.	F ber.	Δ beob.-ber.
100	4900	4860	+ 40	2780	2820	— 40
80	4930	4950	— 20	2870	2860	+ 10
60	5030	5100	— 70	2980	2930	+ 50
40	5380	5400	— 20	3080	3070	+ 10
20	6320	6300	+ 20	3530	3500	+ 30
10	7840	8100	— 260	4240	4350	— 110
5	9490	11700	— 2210	5220	6050	— 830
2	10900	22500	—11600	6750	11150	— 4400

$E = \frac{a}{d} + b$ $\qquad$ $F = \frac{a}{d} + b$

$a = 36000 \quad b = 4500$ $\qquad$ $a = 17000 \quad b = 2650$

Zusammenfassung:

Der Elastizitäts- und der Torsionsmodul von Quarzglas wird an einer großen Anzahl dünner Fäden (Durchmesser 1 bis 100 μ) bestimmt und gefunden, daß die Werte mit abnehmendem Fadendurchmesser stark zunehmen in derselben Weise wie es von der Zerreißfestigkeit dünner Fäden bekannt ist. — Im Gegensatz zur Zerreißfestigkeit ändern sich die Elastizitätskonstanten nicht mit dem Altern des Materials. — Einige Messungen der Bruchfestigkeit aus Biegungsversuchen werden ausgeführt; die hieraus abgeleiteten Werte der Zerreißfestigkeit zeigen dieselbe Abhängigkeit vom Fädendurchmesser wie die direkt ermittelten.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. November 1931.)

Einfluß der Quantisierung auf die Berechnung von Virialkoeffizienten.

Von John G. Kirkwood[1]).

I

Die Zustandsgleichung eines Gases läßt sich in der Virialform schreiben:

$$pV/RT = 1 + B/V + \cdots\cdots, \qquad (1)$$

wo p den Druck, V das Molvolumen, T die absolute Temperatur, und R die Gaskonstante bedeutet. Der erste Virialkoeffizient B berechnet sich nach der klassischen statistischen Mechanik folgendermaßen[2]):

$$B = 2\pi N \int_0^\infty (1 - e^{-\beta\varepsilon}) r^2 dr, \qquad (2)$$

wobei N die Loschmidtsche Zahl, ε die gegenseitige potentielle Energie zweier kugelsymmetrischer Moleküle (Atome), und r ihren Abstand bedeutet. β steht für $1/kT$. Man nimmt bei der Ableitung dieser Formel an, daß die Energie eine stetige Ortsfunktion des Systems im Phasenraum ist. Die gequantelten Zustände, die bei tiefen Temperaturen eine bedeutende Rolle spielen müssen, werden also vernachlässigt.

Slater[3]) hat das Problem quantenmechanisch formuliert. Er erhält einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Moleküle im Konfigurationsraum, der zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten dienen soll.

Da seine Methode die Kenntnis aller Wellenfunktionen der entstehenden Kombinationen zweier Moleküle verlangt, wird ihre Anwendung sehr kompliziert.

Wir haben vor kurzem noch eine andere Methode für die Bestimmung des Virialkoeffizienten vorgeschlagen[4]). In der vorliegenden Arbeit soll eine eingehendere Darstellung dieser Methode und ihrer Anwendung auf Helium bei tiefen Temperaturen gegeben werden.

II.

Das Helmholtzsche thermodynamische Potential eines Systems von Molekülen läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\psi = -kT \ln \sigma, \qquad (3)$$

wo σ die Zustandssumme bedeutet. Ferner ergibt sich der Druck aus der Beziehung

$$p = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T. \qquad (4)$$

Man braucht also nur die Zustandssumme zu kennen, um den Druck eines Gases zu bestimmen. Bekanntlich schreibt man

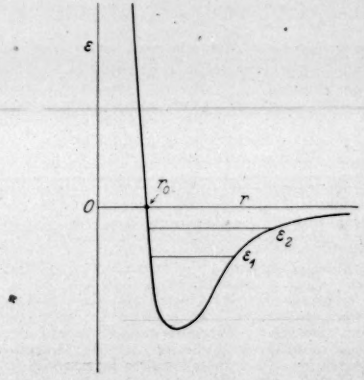
$$\sigma = \sum_1 \cdots \sum_n g_E e^{-\beta E}. \qquad (5)$$

E bedeutet die gesamte Energie des Systems und g_E das zugehörige statistische Gewicht. Die Summe ist über alle möglichen Energiezustände des Systems von n Molekülen zu erstrecken. Man kann die gesamte Energie darstellen:

$$E = \sum_{l=1}^{n} (T_e + \sum_{k=1}^{n-l} \varepsilon_{kl}), \qquad (6)$$

wo T_e die kinetische Energie des Moleküls e und ε_{ke} die potentielle Energie zweier Moleküle k und l bedeutet. Diese Darstellung ist als rein schematisch anzusehen, indem man die Trennung in kinetische und potentielle Teile nur im Gebiet kontinuierlicher Energie wirklich machen darf. Der Einfachheit wegen nehmen wir an, daß die Terme ε_{kl} allein von dem Abstande r der beiden Moleküle k und l abhängen.

Die potentielle Energie zweier neutralen Gasmoleküle läßt sich im allgemeinen durch eine



Kurve (Figur) darstellen, die bei kleinen Abständen schnell nach dem Unendlichen ansteigt und für größere wie $-1/r^6$ abfällt. Wenn wir

1) International Research Fellow, z. Z. Physikalisches Institut Leipzig.

2) Wir nennen hier den Koeffizienten von $1/V$ den ersten Virialkoeffizienten; gelegentlich ist es auch gebräuchlich dieselbe Größe als zweiten Virialkoeffizienten zu bezeichnen, da er als Faktor im zweiten Gliede der Reihenentwicklung auftritt. Diese letztere Bezeichnung wurde auch von mir in früheren Arbeiten benutzt.

3) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 237, 1931.

4) J. G. Kirkwood u. F. G. Keyes, Phys. Rev. **38**, 516 (1931). Der dort angegebene Ausdruck von B enthielt einen Fehler, den wir hier korrigiert haben.

die Energie zweier ruhenden voneinander unendlich entfernter Moleküle als Nullpunkt wählen, so erkennen wir gleich, daß sich im allgemeinen aus einer solchen Potentialfunktion ein diskretes Spektrum bei negativen und ein kontinuierliches bei positiven Energien ergibt[1]).

Wir werden unsere Überlegungen beschränken auf den Fall eines so verdünnten Gases, daß Konfigurationen vernachlässigt werden können, die gleichzeitige Wechselwirkungen von mehr als zwei Molekülen einschließen.

Bevor man die Zustandssumme berechnen kann, hat man die statistischen Gewichte g_E zu bestimmen. Wir gehen so vor, daß wir jedem Zustand E des kontinuierlichen Spektrums ein Gewicht gleich dem zugehörigen Phasenraumelement $d\tau_E$ und jedem Zustand des diskreten Spektrums mit n Freiheitsgraden ein Gewicht h^n zuschreiben[2]). Im kontinuierlichen Spektrum sehen wir die Energie auf bekannte klassische Weise als stetige Ortsfunktion im $6n$ dimensionalen Phasenraum an. Dieses Verfahren läßt sich annäherungsweise durch das Korrespondenzprinzip rechtfertigen.

Wir werden zunächst die Energiezustände untersuchen, die allen möglichen Lagen eines willkürlich herausgegriffenen Moleküls j in seinem sechsdimensionalen Raum entsprechen. Wenn sich das Molekül j in der Nähe eines anderen k befindet, so werden wegen der Verdünnung des Gases alle Energieglieder, ε_{kl} und ε_{ji} $(l = 1, \cdots n-1)$, außer ε_{jk} wesentlich Null. Wir brauchen daher nur die Quantelung bimolekularer Systeme zu betrachten. Die, alle Energiezustände des Moleküls j umfassende Teilsumme, $\sum_j e^{-\beta E}$ kann durch ein über das kontinuierliche Gebiet des Phasenraums erstreckte Integral I und eine zum gequantelten Gebiet gehörige Summe S, dargestellt werden. Man darf das Integral I folgendermaßen zergliedern:

$$I = I_0 - I_g,$$

wo I_0 das Integral über den ganzen Unterraum des Moleküls j und I_g das nur über das gequantelte Gebiet erstreckte Integral bedeutet.

1) Diese Darstellung ist nicht streng gültig, wenn das Gas in einem Gefäß von endlichen Dimensionen eingeschlossen ist. Sieht man das Gas als ein System stationärer Materiewellen an, so findet man nur gequantelte Energiezustände. Wenn aber das Gefäß sehr groß in bezug auf die Molekülldimensionen ist, so hat diese Tatsache keinen wesentlichen Einfluß, abgesehen von der unmittelbaren Nähe der Wand, bis sehr tiefe Temperaturen (1 oder 2^0 absolut) erreicht werden.

2) R. H. Fowler, Statistical Mechanics, S. 18, Cambridge (1929).

I_0 läßt sich in bekannter Weise[1]) bestimmen:

$$I_0 = (V - nJ_0)(2\pi m k T)^{3/2} e^{-\beta E_{n-1}}$$
$$J_0 = 4\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\beta\varepsilon}) r^2 dr, \qquad (7)$$

wo die Energie E_{n-1} keine dem Molekül j zugehörigen Glieder enthält. Man muß nun I_g berechnen. Findet sich das Molekül j in der Nähe des Moleküls k, so kann man schreiben

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta E'} e^{-\beta(T_j + T_k + \varepsilon_{jk})}, \qquad (8)$$

wo E' keine den Molekülen k und j zugehörigen Glieder enthält, die von Null wesentlich verschieden sind. Die ganze Energie des bimolekularen Systems kann auch geschrieben werden:

$$T_j + T_k + \varepsilon_{jk} = E_{jk} + T^0_{jk}, \qquad (9)$$

wo T^0_{jk} die kinetische Energie des Schwerpunkts und E_{jk} deren gegenseitige Energie bedeutet. Ist E_{jk} negativ, so gibt es Quantisierung. Es ist dann zweckmäßiger, die ursprünglichen rechtwinkeligen Raum-Impulskoordinaten der zwei Moleküle durch die ihres Schwerpunkts und ihrer relativen Bewegung zu ersetzen. Dabei muß man sich erinnern, daß die effektive Masse bei der relativen Bewegung ist $m_j m_k/(m_j + m_k)$. Da die Moleküle dieselbe Masse m haben, ist sie $m/2$. Der Wert der Determinante dieser Transformation ist bekanntlich eins. Es bleibt nun das folgende Integral zu bestimmen:

$$I_k = \int^R \cdots \int e^{-\beta E_{jk}} dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \qquad (10)$$

wo x, y, z, p_x, p_y, und p_z die Koordinaten der relativen Bewegung bedeuten. Das Integral ist über den Raum R zu erstrecken, der negativer E_{jk} entspricht. Man darf schematisch schreiben:

$$E_{jk} = T + \varepsilon.$$

Die gegenseitige potentielle Energie ε ist negativ für alle Abstände zwischen den Molekülen von Unendlich bis zu einer Stelle r_0, wo sie wegen zunehmender Abstoßung wieder Null wird (Figur). An einer bestimmten Stelle r entsprechen alle Werte der kinetischen Energie T, die zwischen Null und $-\varepsilon$ liegen, negativer Gesamtenergie E_{jk}. Das Integrationsgebiet der Impulskoordinaten ist also das Volumen der Ellipsoide:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = -m\varepsilon. \qquad (11)$$

Das Integral (10) läßt sich jetzt folgendermaßen umwandeln:

$$I_k = 8\pi^2 m^{3/2} \int_{r_0}^\infty e^{-\beta\varepsilon} r^2 dr \int_0^{-\varepsilon} e^{-\beta T} T^{1/2} dT.$$

1) K. F. Herzfeld, Müller Pouillets Lehrbuch der Physik, **3**, p. 161.
F. G. Keyes, Chem. Rev. **4**, 179, 1929.

Es ergibt sich ferner:

$$I_k = 4\pi\left(\frac{\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\int_{r_0}^{\infty}\left\{G[(-\beta\varepsilon)^{1/2}]e^{-\beta\varepsilon} - \frac{2}{\sqrt{\pi}}(-\beta\varepsilon)^{1/2}\right\}r^2 dr, \tag{12}$$

wo G die Fehlerfunktion bedeutet. Entwicklung nach einer Potenzreihe zeigt, daß der Integrand bei großen r schnell (und zwar wie $1/r^6$) abnimmt. Also wird I_k schon innerhalb eines kleinen Gebiets in der Nähe des Moleküls k fast vollständig bestimmt. Lassen wir nun das Molekül in dem ganzen ihm zugänglichen Raum wandern, so wird es dabei im Wirkungsbereich von n Molekülen gelangen. Jedesmal wird zum Integral I_g der Betrag I_k geliefert. Wir erhalten also:

$$I_g = I_k\sum_{k=1}^{n-1} e^{-\beta(E_{n-2}+T^0_{jk})}. \tag{13}$$

Da alle die Moleküle gleich sind, können wir I_k außerhalb der Summe setzen. Die Summe S kann ohne Mühe folgendermaßen aufgestellt werden:

$$S = h^3\sigma_0\sum_{k=1}^{n-1} e^{-\beta(E_{n-2}+T^0_{jk})} \tag{14}$$

$$\sigma_0 = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i},$$

wo ε_i die Niveaus des diskreten Spektrums und g_i die zugehörigen a priori Wahrscheinlichkeiten bedeuten. Die Teilsumme lautet nun:

$$\sum_j e^{-\beta E} = I_0 - I_k + S$$
$$= (2\pi m k T)^{3/2}(V - nJ_0)e^{-\beta E_{n-1}} \tag{15}$$
$$+ (h^3\sigma_0 - I_k)\sum_{k=1}^{n-1} e^{-\beta(E_{n-2}+T^0_{jk})}.$$

Die folgende Summe über die Energiezustände der übrigen Moleküle wird wegen der Glieder T^0_{jk} sehr verwickelt. Wenn man sich aber auf die Berechnung des ersten Virialkoeffizienten beschränkt, so genügt eine ganz einfache Annäherung. Wir benötigen dann nämlich nur eine Entwicklung von σ nach fallenden Potenzen von V, von der nur die beiden ersten mit V^n und V^{n-1} zu berücksichtigen sind. Deshalb können wir für das zweite Glied in der Summe (15) die dem idealen Gas entsprechende Annäherung einsetzen. Dabei müssen wir uns jedoch erinnern, daß jedes Glied T^0_{jk} einem Teilchen der Masse $2m$ entspricht. Die über alle Energiezustände der übrigen $n-1$ Moleküle erstreckte Summe des zweiten Gliedes von (15) lautet dann:

$$2^{3/2}(h^3\sigma_0 - I_k)(2\pi m k T)^{3/2(n-1)} V^{n-1}. \tag{16}$$

Nach $(n-1)$ maliger Wiederholung des oben beschriebenen Prozesses erhält man[1]):

$$\sigma = (2\pi m k T)^{3n/2}[V^n - nBV^{n-1} + \ldots.] \tag{17}$$

mit

$$B = \frac{n}{2}\left[J_0 + \frac{I_k - h^3\sigma_0}{(\pi m k T)^{3/2}}\right], \tag{18}$$

wo J_0 durch die zweite Formel (1) I_k durch (12) und σ_0 durch (14) definiert ist.

Wir sind nunmehr imstande, das thermodynamische Potential zu berechnen.

$$\psi = -kT\ln\sigma$$
$$= -nkT\ln V - kT\ln(1 - nB/V) - \frac{3n}{2}kT\ln 2\pi m k T. \tag{19}$$

Ferner ergibt sich der Druck nach

$$p = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T = \frac{nkT}{V}\left(1 + \frac{B}{V}\frac{1}{1 - nB/V} + \cdots\right). \tag{20}$$

Vernachlässigt man Glieder kleinerer Ordnung als $1/V^2$, so erhält man

$$pV/RT = 1 + B/V + \cdots. \tag{21}$$

B ist bekanntlich der erste Virialkoeffizient. Man kann ihn nach (18) folgendermaßen darstellen:

$$B = 2\pi N\left\{\int_0^{r_0}(1 - e^{-\varepsilon/kT})\,r^2 dr\right.$$
$$+\int_{r_0}^{\infty}\left\{G\left[\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/2}\right]e^{-\varepsilon/kT} - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/2}\right\}r^2 dt$$
$$\left. - \frac{h^3}{4\pi(\pi m k T)^{3/2}}\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\right\}. \tag{22}$$

---

1) Nach jeder Summierung wird die oben erwähnte Annäherung in den Gliedern niedriger Ordnung eingeführt. Es ergibt sich endlich:

$$\sigma = (2\pi m k T)^{3n/2}\prod_{\lambda=1}^{n}(V - \lambda J_0)$$
$$+ 2^{3/2}V^{n-1}(2\pi m k T)^{3/2(n-1)}(h^3\sigma_0 - I_k)\sum_{\lambda=1}^{n}\lambda,$$

da die Zahl der Wechselwirkung Glieder, E e m nach jeder Summierung um eins abnimmt. Man kann das Produkt $\prod_{\lambda=1}^{n}(V - \lambda J_0)$ auf folgende Weise entwickeln:

$$\prod_{\lambda=1}^{n}(V - \lambda J_0) = V^n - V^{n-1}J_0\sum_{\lambda=1}^{n}\lambda + \ldots.$$

Ferner ist

$$\sum_{\lambda=1}^{n}\lambda = \frac{n}{2}(n-1) \sim n^2/2,$$

da n sehr groß ist. Daraus folgt unmittelbar die Gleichung (17).

Im vorhergehenden haben wir die Gültigkeit der Boltzmannschen Verteilungsfunktion stillschweigend angenommen. Diese Funktion gibt zweifellos eine gute Annäherung für alle wirklichen Gase bei Temperaturen oberhalb 1^0 oder 2^0 Absolut, da der verhältnismäßig großen Massen wegen die Entartung der translatorischen Bewegung vernachlässigt werden kann.

Der durch Gleichung (22) berechnete Virialkoeffizient ist im allgemeinen größer als jener, der sich aus der klassischen Gleichung (2) ergibt. Diese Tatsache läßt sich leicht erklären, wenn man überlegt, daß die Quantelung gewisser Energiegebiete die Zugänglichkeit des entsprechenden Phasenraumes erheblich vermindert. Bei höheren Temperaturen ist kein großer Unterschied zwischen den beiden Werten zu erwarten, weil die gequantelten Zustände in diesem Fall nur sehr dünn belegt sind. Erst bei tieferen Temperaturen, wo die gequantelten Zustände stark besetzt werden, sollte eine bedeutende Abweichung auftreten. Dagegen wird man bei Stoffen, deren Potentialkurve Anlaß zu einer großen Zahl von Energieniveaus gibt, vermuten, daß das über das gequantelte Gebiet des Phasenraums erstreckte Integral und die entsprechende Zustandsumme nicht sehr verschieden sein werden, und daß daher wieder ein geringerer Unterschied zwischen den beiden Formeln zu erwarten sein wird.

III.

In einer vorangehenden Abhandlung haben wir den ersten Virialkoeffizienten des Heliums[1]) mittels der klassischen Gleichung (2) berechnet. Dazu wurde die folgende Energiefunktion benutzt:

$$\varepsilon = \{7{,}7\, e^{-2{,}43\, r/a_0} - 0{,}68/(r/a_0)^6\} \cdot 10^{-10}\,\text{erg}\,, \quad (23)$$

wo r den Abstand zwischen zwei Atomen und a_0 den Bohrschen Radius des Wasserstoffatoms bedeutet. Diese Energiefunktion ist annäherungsweise aufgestellt worden, indem man sie aus dem Dipolglied der bei größeren Abständen berechneten Polarisationsenergie[2]) und der bei kleinem Abstande berechneten Resonanzenergie[3]) zusammengesetzt hat. Die vorzügliche Übereinstimmung des daraus berechneten Virialkoeffizienten mit der Erfahrung bei höheren Temperaturen (50^0—350^0 A) bestätigt die Richtigkeit dieses rein theoretisch abgeleiteten Potentials[1]). Aber bei tieferen Temperaturen, weichen die berechneten Werte merklich von den experimentellen Daten ab. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich der Unvollkommenheit der Gl. (2) zuzuschreiben. Diese Vermutung wird durch die folgende Berechnung mittels der neuen Gl. (22) bestätigt.

Bevor wir diese Berechnung jedoch durchführen können, müssen wir das diskrete Spektrum des Systems zweier nach Formel (23) wechselwirkenden Heliumatome untersuchen. Quantelt man das System mittels des Integrals:

$$\oint \sqrt{2 m_e \left[\varepsilon_i - \varepsilon - \frac{e(e+1)}{r^2}\right]}\, dr = (n + {}^1/_2)\, h\,, \quad (24)$$

wo m_e die effektive Masse gleich $m_{He}/2$ bedeutet, so findet man nur ein bei ungefähr $0{,}5 \times 10^{-16}$ erg liegendes Niveau. Die zugehörigen Quantenzahlen sind $n = l = 0$, und die a priori Wahrscheinlichkeit ist eins. Diese Methode ist bekanntlich sehr grob, aber es genügt uns zu wissen, daß ein Niveau mit sehr kleiner Energie existiert. Wenn ε_i in Bezug auf kT klein ist, so ist ihre genaue Größe bekanntlich für die Auswertung von Gl. (22) fast bedeutungslos, obwohl ihre Existenz für den Kurvenverlauf sehr wichtig ist. Die Existenz des flüssigen Heliums deutet wahrscheinlich das Vorhandensein wenigstens eines Niveaus an.

Die nach Gleichung (22) berechneten Werte des ersten Virialkoeffizienten des Heliums sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die

Tabelle

Virialkoeffizient des Heliums

$T(^0A)$	B [berech. Gl. (2)] ccm/mol	B [berech. Gl. (22)] ccm/mol	B (beob.) c. c./mol
350	10,80	10,82	11,60
300	11,14	11,16	11,80
250	11,34	11,37	11,95
200	11,58	11,62	11,95
100	10,75	10,80	10,95
35		4,44	4,80
25		0,17	0,80
20	— 7,10	— 5,14	— 4,00
15	— 20,00	— 15,10	— 14,00

1) J. G. Kirkwood u. F. G. Keyes, Phys. Rev. **37**, 832, 1931.

2) J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 682, 1931.

3) J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 349, 1928.

1) Vor kurzem hat Margenau [Phys. Rev. **38**, 747, 1931] ein aus der Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung entstehendes Zusatzglied zu dem Anziehungspotential hinzugefügt. Aber die Übereinstimmung des berechneten Virialkoeffizienten mit der Erfahrung wird dadurch im ganzen Temperaturbereich erheblich verschlechtert. Da diese Näherungsmethode der unabhängigen Berechnung der Resonanz und Polarisationsenergie nicht größte Genauigkeit beanspruchen kann, sehen wir hier vom Quadrupolglied als empirisch unzweckmäßig ab.

Integrale wurden graphisch ausgewertet. Sie werden mit einigen aus Messungen ermittelten Werten [1] [2] sowohl als mit den früheren aus Gl. (2) berechneten Werten verglichen.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der aus Gl. (22) berechneten Werte des Virialkoeffizienten mit der Erfahrung sehr befriedigend. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen, die in den früheren Berechnungen nach Gl. (2) aufgetreten sind, werden fast vollständig aufgehoben. Nur hier ist der Unterschied zwischen den aus Gl. (2) und den aus Gl. (22) bestimmten Werten wichtig.

Anmerkung bei der Korrektur: Während des Druckes erschien eine Arbeit von H. Margenau (Phys. Rev. **38**, 1785, 1931) über das gleiche Problem. Ich glaube jedoch, daß seine Überlegungen nicht richtig zu sein scheinen, da aus seinen Formeln folgt, daß B für hohe Temperatur kleiner als der klassische Wert wird. Bei niedrigen Temperaturen jedoch ist seine Korrektur von der gleichen Größe wie die unsrige.

1) Holborn u. Otto, Zeitschr. f. Physik **33**, 1 (1925); **38**, 359 (1926).
2) Nijhoff, Keesom u. Hiin, Leiden Communications **188**c, Oct. 1927.

(Eingegangen 14. November 1931.)

Anwendung von Ähnlichkeitsbetrachtungen auf die Strömung der Elektrizität in Gasen.

Von Heinrich Mache.

Es soll im folgenden in aller Kürze gezeigt werden, daß man die aus der Hydrodynamik bekannten Reynolds'schen Ähnlichkeitsbetrachtungen auch auf das Problem der stationären elektrischen Strömung in ionisierten Gasen mit Vorteil anwenden kann.

Für den Sonderfall eines Plattenkondensators und der Ionisierung in einem reinen, staubfreien Gas gilt unter Vernachlässigung der Ionenadsorption an den Platten und der Diffusion im Innern des Gases das folgende System von Differentialgleichungen:

$$q - \alpha n_1 n_2 = \frac{\partial}{\partial x}(n_1 v_1 \mathfrak{E}),$$

$$q - \alpha n_1 n_2 = -\frac{\partial}{\partial x}(n_2 v_2 \mathfrak{E}),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = 4\pi (n_1 - n_2)\varepsilon.$$

Außerdem ist:

$$\mathfrak{E}\,\varepsilon\,(n_1 v_1 + n_2 v_2) = i.$$

Wir nehmen zwei Fälle an, in denen wir Gasart, Druck und Temperatur nicht geändert denken, wohl aber die Stärke des Ionisators von q auf $q' = \zeta q$, die Plattendistanz von d auf $d' = \xi d$ daher auch x auf $x' = \xi x$, und die Stromstärke von i auf $i' = \gamma i$. Die spezifischen Ionenbeweglichkeiten v_1 und v_2 sowie die Wiedervereinigungskonstante α bleiben also ungeändert. Wir fragen: welche Werte muß man den beliebig wählbaren Größen ζ, ξ und γ geben, damit die Feldstärke $\mathfrak{E}$ und die Ionendichten n_1 und n_2 in beiden Fällen ähnlich verteilt sind, damit also überall zwischen den Platten $\mathfrak{E}' = \psi\,\mathfrak{E}$ und $\frac{n_1'}{n_1} = \frac{n_2'}{n_2} = \mu$ wird?

Man erhält die folgenden Bedingungsgleichungen:

$$\zeta = \mu^2 = \frac{\mu\psi}{\xi}; \quad \frac{\psi}{\xi} = \mu; \quad \psi\mu = \gamma$$

oder auch:

$$\zeta = \mu^2, \quad \xi = \frac{\psi}{\mu}, \quad \gamma = \psi\mu.$$

Sollen also im zweiten Fall die Feldstärken überall ψ-mal so groß, die Ionendichten μ-mal so groß sein als im ersten Fall, so ist q auf das μ^2-fache, die Plattendistanz d auf das $\frac{\psi}{\mu}$-fache und die Stromdichte i auf das $\psi\mu$-fache zu verändern. Stets ist hierbei $\gamma = \zeta\xi$ oder

$$\frac{i'}{i} = \frac{q'}{q}\frac{x'}{x} = \frac{q'}{q}\frac{d'}{d}.$$

Da $q\,d\,\varepsilon = i_s$ und $q'\,d'\,\varepsilon = i_s'$ die Stromdichte des Sättigungsstroms in beiden Fällen bedeuten, so ist somit im Fall der Ähnlichkeit $\frac{i'}{i_s'} = \frac{i}{i_s}$, d. h. der „Sättigungsgrad" der gleiche.

Ferner ist die Spannung $\Phi = \int_0^d \mathfrak{E}\,dx$, also ihr Verhältnis in den zwei Fällen

$$\varphi = \frac{\Phi'}{\Phi} = \psi\xi = \frac{\psi^2}{\mu} = \xi^2\mu \text{ oder } \varphi = \frac{d'^2}{d^2}\sqrt{\frac{q'}{q}}$$

Um den Strom auf das $\psi\mu$-fache zu bringen, muß somit für den Fall der Ähnlichkeit die Spannung auf das $\frac{\psi^2}{\mu}$-fache geändert werden.

Auf Grund dieser Betrachtungen kommt man zu den folgenden Sonderaussagen:

Man erhält ähnliche Fälle

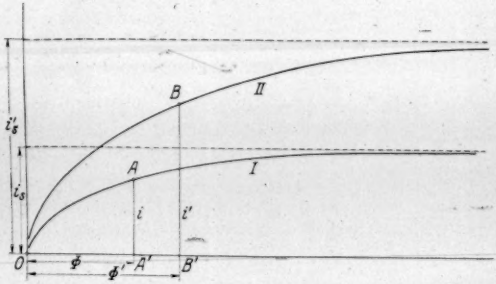
1. wenn man die Ionisierungsstärke ungeändert läßt ($\zeta = 1$) und die Spannung so ändert, daß der Quotient aus Stromstärke und Plattendistanz der gleiche bleibt;

2. wenn man die Plattendistanz beibehält ($\xi = 1$), hingegen die Ionisierungs- und Stromstärke in gleichem Verhältnis verändert;
3. wenn man gleichen Strom einstellt ($\gamma = 1$), zugleich aber die Plattendistanz im selben Verhältnis verringert, in dem die Ionisierungsstärke gesteigert wurde.

Da im Fall der Ähnlichkeit der Sättigungsgrad der gleiche ist, erscheint es hiernach prinzipiell möglich Ionisierungsstärken auch durch Ströme zu messen, die beliebig weit von der Sättigung entfernt sind.

Nach der Aussage (2) ist z. B. in zwei Fällen der Sättigungsgrad der gleiche, falls bei derselben Plattendistanz die Ionisierungsstärken sich so verhalten wie die Stromstärken, falls also $\zeta = \gamma$ ist. Die Spannungen stehen hierbei im Verhältnis $\varphi = \mu = \sqrt{\zeta} = \sqrt{\gamma}$. Denken wir uns also $\zeta = \frac{q'}{q}$ bestimmt gegeben und in beiden Fällen die Stromspannungskurven aufgenommen (I und II); man findet dann zu jedem Strömungszustand A auf der Kurve I den ähnlichen Strömungszustand B auf der Kurve II aus der Bemerkung, daß die Spannungen, d. h. die Abszissen der beiden Punkte zueinander im Verhältnis $\sqrt{\zeta}$ stehen müssen. Macht man also $\overline{OB'} = \overline{OA'}\sqrt{\zeta}$, so ist der Sättigungsgrad im Punkte B auf der Kurve II eben so groß wie in A auf der Kurve I, d. h. $\frac{\overline{BB'}}{\overline{AA'}} = \frac{i_s''}{i_s}$. Außerdem ist aber

$$\frac{\overline{BB'}}{\overline{AA'}} = \frac{i''}{i} = \zeta^{1}).$$



1) Es ist nämlich ζ vorgegeben; also muß für den Fall der Ähnlichkeit $\mu = \sqrt{\zeta}$ und, da $\xi = 1$ ist, $\varphi = \psi = \mu = \sqrt{\zeta}$ sein. Dann ist aber wegen $i = \mathfrak{E}\varepsilon(n_1 v_1 + n_2 v_2)$ auch schon $\gamma = \frac{i''}{i} = \psi\mu = \mu^2 = \zeta$.

Auf Grund dieser einfachen Beziehungen ist es somit möglich durch Aufnahme einer einzigen Stromspannungskurve bei bekannter Ionisierungsstärke alle anderen für beliebige Ionisierungsstärken auf graphischem Wege zu erhalten. Umgekehrt kann aber auch ζ, das Verhältnis zweier Ionisierungsstärken ermittelt werden, indem man ein einziges i' bei der Spannung Φ' beobachtet und nun hierzu auf der Kurve I jenes Wertepaar von i und Φ sucht, für welches die Beziehung $\frac{i'}{i} = \left(\frac{\Phi'}{\Phi}\right)^2$ erfüllt ist. Natürlich braucht man hierzu nicht den ganzen Verlauf der Kurve I zu kennen. Es gilt dann $\frac{i'}{i} = \zeta = \frac{q'}{q}$. Die Ströme mit denen die Messungen ausgeführt werden, können hierbei beliebig weit vom Sättigungszustand entfernt sein.

Es ist weiter von Interesse festzustellen, daß es nur bei Beibehaltung des Druckes möglich ist durch Änderung von q, d und i Ähnlichkeit hinsichtlich der Verteilung der Feldstärke und Ionendichten zu erzielen. Wird der Druck geändert, so ändern sich nämlich auch die Ionenkonstanten. Es wird $v_1' = \lambda v_1$, $v_2' = \lambda v_2$ und $\alpha' = \beta\alpha$. Die Bedingungsgleichungen lauten jetzt:

$$\zeta = \beta\mu^2 = \frac{\mu\lambda\psi}{\xi}; \quad \frac{\psi}{\xi} = \mu; \quad \psi\mu\lambda = \gamma$$

und diese Gleichungen sind nur dann erfüllbar, wenn $\beta = \lambda$ ist, d. h. wenn sich die Ionenbeweglichkeiten und die Wiedervereinigungskonstante mit dem Druck in gleicher Weise ändern würden. Tatsächlich sind aber v_1 und v_2 in einem weiten Bereich dem Druck verkehrt proportional, während α nach Langevin dem Druck direkt proportional ist, sicher aber mit steigendem Druck nicht abnimmt. Es ist also bei verschiedenem Druck nicht möglich durch Änderung von Ionisierungsstärke, Plattendistanz und Stromdichte zwei Strömungszustände herzustellen, bei denen die Verteilung von Feldstärke und Ionendichten die gleiche bleibt. Jedoch auch bei konstantem Druck aber verschiedener Gasart ist Ähnlichkeit nicht zu erreichen, es wären denn zufällig v_1', v_2' und α' die gleichen Vielfachen von v_1, v_2 und α.

Für den Zylinderkondensator gilt, wie R. Seeliger bemerkt hat[1]), dasselbe System simultaner Differentialgleichungen wie für den Plattenkondensator, wenn man in ihnen $d\,x$ durch $r\,dr$, $\mathfrak{E}$ durch $r\mathfrak{E}$ und i durch $\frac{I}{2\pi r_0}$ ersetzt, wo I den

1) Ann. d. Phys. **33**, 319, 1910; Physik. Zeitschr. **18**, 326, 1917.

Gesamtstrom pro Längeneinheit der Achse und r_0 den Radius der inneren Elektrode bezeichnet. Die zu erfüllenden Gleichungen lauten:

$$q - a n_1 n_2 = \frac{\dot{c}}{r\,\dot{c}\,r}(n_1 v_1 r\mathfrak{E}),$$

$$q - a n_1 n_2 = -\frac{\dot{c}}{r\,\dot{c}\,r}(n_2 v_2 r\mathfrak{E}),$$

$$\frac{\dot{c}\,(r\mathfrak{E})}{r\,\dot{c}\,r} = 4\pi(n_1 - n_2)\varepsilon$$

und

$$r\mathfrak{E}\varepsilon(n_1 v_1 + n_2 v_2) = \frac{J}{2\pi r_0}.$$

Werden wieder Druck und Ionenkonstanten ungeändert gelassen, hingegen q auf $q' = \zeta q$, der Abstand r von der Achse auf $r' = \varrho r$, also r_0 auf $r_0' = \varrho r_0$, der Gesamtstrom von J auf $J' = \gamma J$ geändert, so verlangt die Ähnlichkeit das gleichzeitige Bestehen der Beziehungen

$$\zeta = \mu^2 = \frac{\mu\psi}{\varrho};\quad \frac{\psi}{\varrho} = \mu;\quad \varrho\psi\mu = \frac{\gamma}{\varrho}$$

oder:

$$\zeta = \mu^2; \qquad \varrho = \frac{\psi}{\mu}; \qquad \gamma = \frac{\psi^3}{\mu}.$$

Eine Vergrößerung der Feldstärke auf das ψ-fache und der Ionendichten auf das μ-fache verlangt somit hier die Steigerung von q auf das μ^2-fache, der radialen Dimension auf das $\frac{\psi}{\mu}$-fache und der Stromstärke auf das $\frac{\psi^3}{\mu}$-fache. Für $\psi = \mu$ ist also, wie im Falle des ebenen Kondensators, der Strömungsraum ungeändert zu lassen, hingegen sind Ionisierungs- und Stromstärke in gleichem Verhältnis zu ändern.

Bedeutet R den Radius der äußeren Elektrode, so ist der Sättigungsstrom $I_s = q(R^2 - r_0^2)\pi\varepsilon$ und analog $I_s' = q'(R'^2 - r_0'^2)\pi\varepsilon$ also $\frac{I_s'}{I_s} = \zeta\varrho^2$. Da anderseits $\frac{I'}{I} = \gamma = \frac{\psi^3}{\mu} = \zeta\varrho^3$ ist, so gilt für ähnliche Strömung $\frac{I'}{I_s'} = \varrho\frac{I'}{I_s} = \frac{\psi}{\mu}\frac{I}{I_s}$, d. h. der Sättigungsgrad ist im zweiten Fall das $\frac{\psi}{\mu}$-fache des Sättigungsgrades der im ersten Fall herrscht. Nur für $\varrho = 1$, also in ein- und demselben Zylinderkondensator, besteht auch hier, wie stets im Plattenkondensator, im Fall der Ähnlichkeit auch der gleiche Sättigungsgrad. Da zudem das Verhältnis der Spannungen $\varphi = \psi\varrho$ in diesem Falle wieder gleich $\sqrt{\zeta}$ und $\zeta = \gamma$ wird, so gelten die konstruktiven Beziehungen, die wir oben für den Plattenkondensator im Fall $\xi = 1$ angegeben haben, auch für den Zylinderkondensator. Es ist hiernach auch im Zylinderkondensator möglich Ionisierungsstärken durch Ströme zu messen, die beliebig weit von der Sättigung entfernt sind. Hierbei wird allerdings nicht nur homogene oder radialsymmetrische Volumenionisation angenommen, wie sie bei Röntgen- oder γ-Strahlen einigermaßen realisierbar erscheint, sondern werden auch alle Diffusionsprozesse vernachlässigt.

Werden die Diffusionsströme zwischen Stellen verschiedener Ionenkonzentration mit berücksichtigt, so gilt für den ebenen Kondensator das Gleichungssystem:

$$q - a n_1 n_2 = \frac{\dot{c}}{\dot{c}\,x}(n_1 v_1 \mathfrak{E}) - D_1\frac{\dot{c}^2 n_1}{\dot{c}\,x^2},$$

$$q - a n_1 n_2 = -\frac{\dot{c}}{\dot{c}\,x}(n_2 v_2 \mathfrak{E}) - D_2\frac{\dot{c}^2 n_2}{\dot{c}\,x^2},$$

$$\frac{\dot{c}\,\mathfrak{E}}{\dot{c}\,x} = 4\pi(n_1 - n_2)\varepsilon$$

und

$$\mathfrak{E}\varepsilon n_1 v_1 + \mathfrak{E}\varepsilon n_2 v_2 - D_1\varepsilon\frac{\dot{c}\,n_1}{\dot{c}\,x} + D_2\varepsilon\frac{\dot{c}\,n_2}{\dot{c}\,x} = i.$$

Nehmen wir wieder an, daß die Ionenkonstanten v_1, v_2, a, D_1 und D_2 unverändert bleiben, so verlangt die Ähnlichkeit die Erfüllung der Gleichungen:

$$\zeta = \mu^2 = \frac{\mu\psi}{\xi} = \frac{\mu}{\xi^2};\quad \frac{\psi}{\xi} = \mu;\quad \mu\psi = \frac{\mu}{\xi} = \gamma,$$

oder

$$\zeta = \mu^2 = \frac{\mu^3}{\psi^2};\quad \xi = \frac{\psi}{\mu};\quad \gamma = \mu\psi = \frac{\mu^2}{\psi},$$

wofür man auch

$$\zeta = \mu^2;\quad \xi = \frac{\psi}{\mu};\quad \gamma = \psi\mu;\quad \mu = \psi^2$$

schreiben kann.

Hier lassen sich also, falls die Ähnlichkeit erhalten bleiben soll, ψ und μ nicht mehr beliebig wählen und sie können auch nicht mehr gleich groß sein. Bei unveränderter Plattendistanz gibt es keine zwei ähnlichen Strömungszustände. Aber auch hier ist $\gamma = \zeta\xi$, d. h. in ähnlichen Fällen der Sättigungsgrad der gleiche.

Ist ζ vorgegeben, so muß für den Fall der Ähnlichkeit $\mu = \zeta^{1/4}$ und $\psi = \zeta^{1/4}$ sein, was er-

reicht wird, wenn man $\xi = \zeta^{-1/4}$ macht und die Spannung beibehält. Es ist dann $\gamma = \zeta^{3/4}$.

Umgekehrt könnte man also auch hier Ionisierungsstärken vergleichen, indem man mit beibehaltener Spannung, die beliebig unter den Sättigungsspannungen liegen kann, eine zweite Plattendistanz sucht, bei welcher $\xi^3 = \frac{1}{\gamma}$ oder $\frac{i'}{i} = \left(\frac{d}{d'}\right)^3$ ist. Die Ionisierungsstärken stehen dann im Verhältnis $\left(\frac{d}{d'}\right)^4$.

Wien, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 16. November 1931.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD ELSTER, VOM 13.—18. SEPTEMBER 1931.

Hans Küstner (Göttingen), Der Absorptionssprung an den L-Bandkanten der Schwerelemente.

Über den Absorptionssprung an den L-Bandkanten liegt eine Reihe von Untersuchungen vor, deren Ergebnisse zugleich mit den wichtigsten Angaben über die angewandten Methoden in der Tabelle zusammengestellt sind.

Der Verfasser (10) hat das von ihm ausgearbeitete Differenzverfahren zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen dazu herangezogen, um den Absorptionssprung an den L-Bandkanten einer Reihe von Elementen zu untersuchen. Als Strahlungen dienten die $K\alpha\alpha'$-Dubletts von Elementen zwischen V und Sn. Der am Sekundärstrahler gestreute kontinuierliche Hintergrund wurde in bekannter Weise durch das Differenzverfahren ausgeschaltet; die $\beta\gamma$-Linien der Sekundärstrahler wurden durch Selektivfilter soweit unterdrückt, daß ihre Intensität nur noch einige Prozent des $\alpha\alpha'$-Dubletts betrug; die restliche $\beta\gamma$-Intensität wurde quantitativ bestimmt und durch Korrektur ausgeschaltet. Der wirksame Spektralbezirk umfaßte daher nur etwa 0,005 Å; dieser Homogenitätsgrad wird von allen in der Tabelle aufgeführten und mit Spektrometer und Ionisationskammer arbeitenden Untersuchungsmethoden wohl nur von Uber (8)

Tabelle.

Element	Autor	Methode	L_I	L_{II}	L_{III}	L
47 *Ag*	Kellström (1)	Aussonderung der L-Serienlinien von *Ag*, *Cd* und *Sn* im Hochvakuumspektrographen; Spitzenzähler; *Ag*-Folien	1,25	1,47	3,17	5,83
	Jönsson (2)	Spektrometrisch-photographisch				5,3
54 *X*	Auger (3)	Relative Zahl der Photoelektronen in der Nebelkammer				6,3
74 *W*	Allen (4)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer				5,5
78 *Pt*	Allen (4)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer				5,3
	L. de Broglie (5)	unbekannt	1,4	1,8	2,8	7,1
	Backhurst (6)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer; gehämmerte *Pt*-Folien	1,247	1,371	2,477	4,23
79 *Au*	Allen (4)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer				5,2
	Däuvillier (7)	Spektrometrisch-photographisch	1,2	1,4	2,5	4,2
	Backhurst (6)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer; gehämmerte *Au*-Folien	1,259	1,355	2,529	4,31
80 *Hg*	Uber (8)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer; *Hg*-Dampf	1,18	1,39	2,45	4,02
82 *Pb*	Allen (4)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer				5,6
92 *U*	Stoner u. Martin (9)	Spektrometrisch mit Ionisationskammer				4

erreicht. Zur Messung diente eine Ionisationskammer. Die durch Trägerbildung befreiten Elektrizitätsmengen wurden in bekannter Weise (11) mit Hilfe von Voltmeter und Harms-Kondensator bestimmt, so daß das Elektrometer nur als Nullinstrument diente. Untersucht wurden die Elemente *Ba*, *La*, *Ce*, *W*, *Au*, *Hg*, *Tl*, *Pb*, *Th* und *U*.

Nur *Au* wurde in Form Müllerscher Folien von einigen μ Dicke als Absorbens verwandt. Die übrigen Elemente waren in Form chemischer Verbindungen in Filterpapier oder in Seidenpapier aufgesogen und getrocknet. Um eine ungleichmäßige Verteilung der Verbindung auszuschalten, bildeten stets mehrere Papiere hintereinander ein Filter. Die Absorption der Röntgenstrahlen im Filterpapier selbst wurde dadurch eliminiert, daß die Absorptionen in getränkten und ungetränkten Filterpapieren gleicher Zahl miteinander verglichen wurden, nachdem durch Sonderversuche vor dem Tränken festgestellt worden war, daß die zu tränkenden Filter und die ungetränkten Vergleichsfilter auch für die langwelligsten verwandten Strahlungen keinen nachweisbaren Absorptionsunterschied zeigten. Bei der Messung mit Röntgenstrahlen befanden sich die zu vergleichenden ungetränkten und getränkten Filter in einem luftdicht verschlossenen, mit Phosphorpentoxyd beschickten Kasten, der den Röntgenstrahlen durch Fenster aus 25 μ dickem Cellophan Ein- und Austritt gewährte. Mit Hilfe gefetteter Schliffe ließen sich die Filter in den Weg der Röntgenstrahlen und wieder herausdrehen. Alle Filter wurden vor und nach dem Tränken im Exsikator getrocknet und gewogen; aus der Gewichtsdifferenz und der Fläche der Filter wurde das Verhältnis von Masse : Fläche

$$\frac{m}{f} = \varrho\, d$$

bestimmt, wobei ϱ die Dichte und d die Schichtdicke der Verbindung ist. Für jedes Element wurden je 5 verschiedene Filtersätze mit Röntgenstrahlen untersucht und die Mittelwerte gebildet; allein beim *Au* standen nur 3 Folien zur Verfügung, die, zu verschiedenen Sätzen kombiniert, 3 Meßreihen lieferten, aus denen das Mittel gebildet wurde.

Der Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ für die leichtatomigen Komponenten der Verbindungen wurde nach der Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}00612 \cdot Z^3 \cdot \lambda^3 + 0{,}18$$

berechnet, worin Z die Atomnummer des absorbierenden Elements und λ die mittlere Wellenlänge des absorbierten $\alpha\alpha'$-Dubletts in Å-Einheiten bedeuten. Die Ergebnisse stimmten stets sehr gut mit denjenigen überein, die aus der Absorptionskurve von Jönsson (12) ermittelt wurden.

Liefert das beobachtete Intensitätsverhältnis J/Jo den Wert μd, so folgt aus der Multiplikation mit f/m für die Verbindung

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{Verb.}} = (\mu d)_{\text{Verb.}} \cdot \frac{f}{m}.$$

Sind P_E, P_1, P_2 ... die Gewichtsprozente, $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_E$, $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_1$, $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_2$ ... die Massenschwächungskoeffizienten des betreffenden Elements E bzw. der leichtatomigen Komponenten 1, 2, ... in der Verbindung, so ergibt sich für das Element E

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_E = \frac{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{Verb.}} - P_1 \cdot \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_1 - P_2 \cdot \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_2 - \cdots}{P_E}.$$

Dieser Massenschwächungskoeffizient ist für die hier betrachteten Elemente und Wellenlängen groß gegen den Massenstreukoeffizienten und daher bis auf einige Promille gleich dem Massenabsorptionskoeffizienten. Dieser ist, zum mindesten in der Umgebung der Absorptionsbandkanten, proportional λ^p, wo p beiderseits der

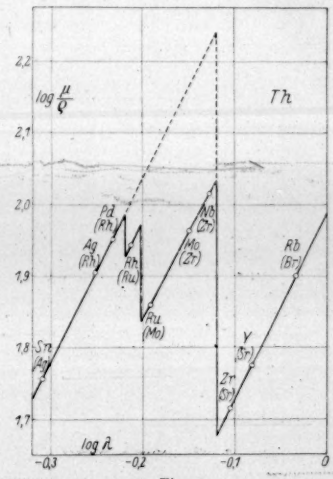


Fig. 1.

Kante etwas verschiedene Konstanten sind. Infolgedessen erhält m an, wenn man $\log\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_E$ in Abhängigkeit von $\log \lambda$ aufträgt, Gerade, die für die Absorptionsbandkanten eine recht gute Extrapolation zulassen. Fig. 1 zeigt dies für das Element *Th*. Neben jeden Meßpunkt

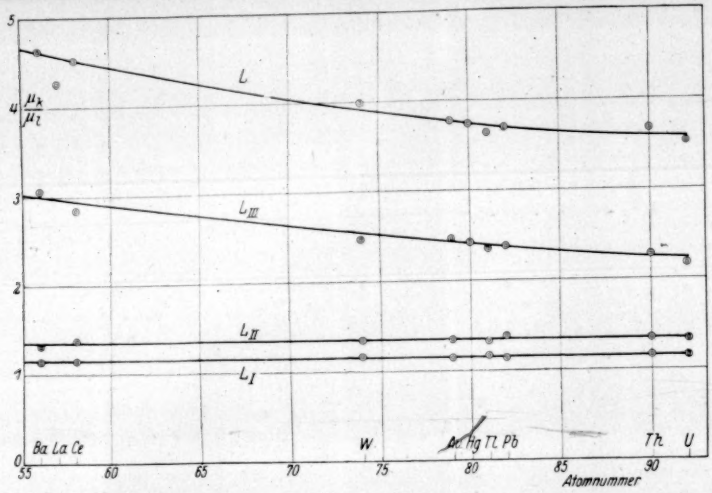


Fig. 2.

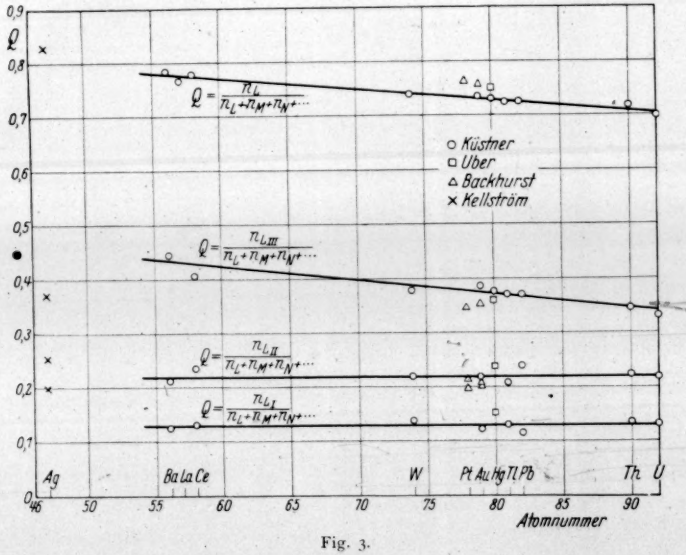


Fig. 3.

ist dasjenige Element geschrieben, mit dessen $K\alpha\alpha'$-Dublett er gewonnen wurde; in Klammer steht das Filterelement zur Unterdrückung der $\beta\gamma$-Linien.

Die Bandkanten für die Elemente von *W* bis *U* sind der Arbeit von Sandström (13) entnommen, während den Messungen an *Ce* und *La* die Werte von Coster, Nishina und Werner (14), denjenigen an *Ba* die Werte von Nishina (15) zugrunde liegen.

Die Ergebnisse, die auf diesem Wege für die L-Bandkantensprünge der verschiedenen Elemente gewonnen wurden, sind in Fig. 2 zusammengestellt. Sie schmiegen sich recht gut glatten Kurven an. Man erkennt, daß die Sprünge an den L_I- und L_{II}-Bandkanten unabhängig von der Atomnummer sind, während die Absorptionssprünge für die L_{III}-Bandkante, ebenso wie die Sprünge für die ganze L-Serie, mit steigender Atomnummer abnehmen. — Die Verlängerung der Kurve für den L_{III}-Sprung geht sehr gut durch den von Kellström (1) für *Ag* gefundenen Wert, während dessen L_I- und L_{II}-Sprünge etwas höher liegen als die des Verfassers. Infolgedessen liegt auch Kellströms Wert für die ganze L-Diskontinuität, die sich als Produkt der drei Einzelsprünge ergibt, höher, als der Verlängerung der L-Kurve des Verfassers entspricht. Von den anderen Untersuchungen dürften als die genauesten die Ergebnisse von Backhurst (6) an *Pt* und *Au* und von Uber (8) an *Hg* zu bewerten sein. Auch ihre Werte liegen etwas höher als diejenigen des Verfassers.

Von Interesse ist es, die Absolutgröße der drei Teilabsorptionssprünge zu betrachten, die den Anteil der aus den drei Teilniveaus stammenden Elektronenemissionen an der Gesamtemission darstellt. Dies ist in Fig. 3 geschehen. Offenbar ist die Zahl der Elektronen, die aus dem L_I-Niveau stammen, im Verhältnis zur Elektronenzahl aus den $L + M + N + \ldots$ Niveaus zusammen, unabhängig von der Atomnummer, und dasselbe scheint für die Elektronen aus dem L_{II}-Niveau zu gelten, nicht aber für die Elektronen aus dem L_{III}-Niveau sowie für die Elektronen aus allen L-Niveaus zusammen: ihre Zahl nimmt offenbar mit steigender Atomnummer ab. — Auch in Fig. 3 sind die Werte von Kellström, Backhurst und Uber eingetragen. Für die oberste Kurve herrscht ziemlich gute Übereinstimmung mit den Werten des Verfassers; auch bei Backhursts und Ubers Werten für *Pt*, *Au* und *Hg* ist diese innerhalb der L_{III}- und L_{II}-Kurven noch leidlich, während die anderen Punkte der genannten Autoren von denen des Verfassers ziemlich stark abweichen.

Es ist geplant, durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Genauigkeit der Auswertungen noch zu erhöhen, wodurch sich die Ergebnisse noch um ein Geringes verändern mögen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Überlassung der Stabilivoltanlage, durch die die vorstehende Untersuchung ermöglicht wurde.

Literatur.

1) G. Kellström, Zeitschr. f. Phys. **44**, 269, 1927.
2) E. Jönsson, Diss. Upsala 1928, S. 67.
3) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 224, 1926.
4) S. J. M. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926.
5) L. de Broglie, Journ. de Phys. **3**, 33, 1922.
6) J. Backhurst, Phil. Mag. (7) 353, 1929.
7) A. Dauvillier, C. R. **178**, 476, 1924.
8) F. M. Uber, Phys. Rev. **38**, 217, 1931.
9) E. C. Stoner und L. A. Martin, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 312, 1925.
10) H. Küstner, Zeitschr. f. Phys. **70**, 324, 1931.
11) H. Küstner, Physik. Zeitschr. **28**, 797, 1927.
12) E. Jönsson, Diss. Upsala 1928; Nature **120**, 695, 1927.
13) A. Sandström, Zeitschr. f. Phys. **65**, 632, 1930.
14) D. Coster, Y. Nishina und S. Werner, Zeitschr. f. Phys. **18**, 207, 1923.
15) Y. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925.

(Eingegangen 17. November 1931.)

R. Mecke (Heidelberg), Zur Frage der Atomgewichtsnormalen.

Durch genaue Intensitätsmessungen an den atmosphärischen Sauerstoffbanden konnten wir kürzlich nach zwei verschiedenen Methoden das Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen übereinstimmend zu $O^{16} : O^{18} : O^{17} = 630 : 1 : 0{,}2$ festlegen[1]). Der Prozentgehalt der neuentdeckten Isotopen im Gemisch ist also erheblich größer, als man auf Grund von Schätzungen bisher angenommen hatte ($1200 : 1 = O^{16} : O^{18}$), doch dürften unsere Messungen durchaus gesichert sein (Meßgenauigkeit etwa 10 Proz.), und unser Wert scheint sich daher auch durch neuere amerikanische Messungen zu bestätigen[2]). Trotzdem hielten wir es für wünschenswert, wenn unsere Messungen von anderer Seite — möglichst nach anderen Methoden — wiederholt würden, denn letzten Endes handelt es sich dabei um die Bestimmung unserer Masseneinheit und solche Messungen können nicht oft genug ausgeführt werden. Der relativ große Gehalt an Isotopen O^{18} und O^{17} im Gemisch legt nun auch die Frage nahe, ob eine Beibehaltung der bisherigen Atomgewichtsnormalen zweckmäßig erscheint. Als Kuriosum sei nur hervorgehoben, daß das von uns an der atmosphärischen Sauerstoffabsorption ermittelte Verhältnis ja keine absolute Konstante sein kann, denn der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre unterliegt der barometrischen Höhenformel, so daß in den tiefen Luftschichten stets eine Anreicherung an O^{18} und O^{17} stattfinden muß. Wenn auch diese Änderung des Mischungsverhältnisses vollkommen belanglos ist, so zeigt sie doch, daß es unzweckmäßig ist, ein Isotopengemisch als Normale zu wählen, sobald es sich bei Kernaufbaufragen, Massendefekten usw. um genaue Rechnungen handelt. Es kommt noch

1) R. Mecke und W. H. J. Childs, Zeitschr. f. Phys. **68**, 362, 1931.
2) Private Mitteilung von Herrn Millikan.

hinzu, daß jetzt die massenspektroskopischen Atomgewichtsbestimmungen auf einer anderen Basis ($O^{16} = 16{,}000$) aufgebaut sind als die chemischen Bestimmungen, und dieser Unterschied kann durchaus die erzielbare Meßgenauigkeit beider Methoden überschreiten. Wählt man nämlich O^{16} als Normale, so ist das Atomgewicht der Mischung $16{,}0035 \pm 0{,}0003$, und die massenspektroskopisch bestimmten Atomgewichte sind um 1,00022 größer als die chemisch ermittelten. Für die Praxis mag dieser Unterschied nicht in Betracht kommen, bei der Untersuchung von Kernstrukturproblemen spielt er aber — besonders bei Elementen mit hohem Atomgewicht — sicher eine Rolle. Es bestehen nun die folgenden Möglichkeiten, eine für die Kernphysik zweckmäßigere Bezugsnormale einzuführen:

1. Man wählt wieder Wasserstoff bzw. das Proton als Masseneinheit. Da dadurch aber wieder auf die so zweckmäßige, angenäherte Ganzzahligkeit der meisten Isotopengewichte Verzicht geleistet wird, so bedeutet diese Wiederwahl nur einen Rückschritt, ohne Vorteile zu bringen.

2. Man wählt O^{16} als Bezugsmasse und hätte dann nur durch Multiplikation mit 1,00022 an den chemisch bestimmten Gewichten eine kleine Änderung vorzunehmen.

3. Man wählt Helium = 4,000 als Bezugsnormale, ausgehend von dem Gesichtspunkt, daß Helium wohl stets der Hauptbaustein der Elemente bleiben wird, dazu wohl sicher isotopenfrei ist und daß das Gas jetzt in beliebiger Menge und Reinheit als Normalgas für verschiedene physikalische Messungen zur Verfügung steht.

4. Man geht ganz radikal vor und gibt jedem Element seine chemische Strukturformel (Zahl der Kernprotonen, α-Teilchen, Kernelektronen, Außenelektronen) zusammen mit dem Massendefekt als „Wärmetönung der Kernreaktion".

Dieser Standpunkt dürfte aber doch der heutigen Entwicklung der Kernphysik noch etwas zu weit vorauseilen, auch über die Zweckmäßigkeit von 3. gehen die Meinungen noch auseinander, so daß die Wahl von $O^{16} = 16{,}0000$ als universelle Bezugsnormale übrig bliebe. Aston vertritt allerdings den Standpunkt, daß bei dem augenblicklichen Stande der Meßgenauigkeit von Atomgewichtsbestimmungen ein Unterschied zwischen den beiden bisherigen Bezugsnormalen noch nicht gemacht zu werden brauche, einen Standpunkt, den ich für Kernstrukturfragen nicht ganz teilen kann.

(Eingegangen 21. November 1931.)

BESPRECHUNGEN.

Harald v. Klüber, Das Vorkommen der chemischen Elemente im Kosmos. Gr.-8°. VIII, 170 S., mit 12 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. Leipzig 1931. J. A. Barth. RM 18.—, geb. RM 20.—.

Das Vorkommen der Elemente im Kosmos war eine der ersten Fragen, welche die Spektroskopiker interessierte. Gerade dieses Gebiet der Astrophysik gewinnt dadurch eine besondere Bedeutung, daß es über den engeren Kreis der Astronomen hinaus für manche andere Gebiete der Naturwissenschaften von Interesse ist. Die sehr reichhaltige wissenschaftliche Literatur über dieses Thema ist allerdings sehr verstreut und oft nur schwer zugänglich. Es ist darum wohl zu begrüßen, daß der Verfasser in dem vorliegenden Werk einen zusammenfassenden Überblick der bisherigen Forschungsergebnisse gibt. Die Darstellung hält die Mitte zwischen der wissenschaftlichen und der allgemeinverständlichen Form, so daß das Buch auch für den naturwissenschaftlich interessierten Laien von Interesse sein dürfte.

Aus dem Inhalt: An erster Stelle werden die Meteorite behandelt, welche ja die unmittelbarste Kunde aus dem Universum bringen. Eine allgemeine Betrachtung am Ende dieses Abschnittes bestätigt die schon bekannte Tatsache, daß in den Meteoren die Atome mit gerader Ordnungszahl die mit ungerader überwiegen. Der zweite Abschnitt ist dem Monde gewidmet. Behandelt werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Beschaffenheit der Mondoberfläche, relative Helligkeitsmessungen, vergleichende spektralphotometrische Messungen an bestimmten Stellen der Mondoberfläche und an irdischen Mineralien, sowie ebensolche photographische Aufnahmen mit verschiedenen Farbfiltern und endlich die Messung der Polarisation des Mondlichtes. Bei Beobachtung der Mondoberfläche hat der Spektrograph als Beobachtungsinstrument nur eine untergeordnete Bedeutung. Erst bei den Planeten und Kometen, welche in den beiden folgenden Abschnitten behandelt werden, gewinnt er an Bedeutung. Da sich die Oberflächen der meisten Planeten durch eine dichte Atmosphäre der Beobachtung entziehen, ist die spektrographische Beobachtung neben Farbfilteraufnahmen das wichtigste Auskunftsmittel. Die Ergebnisse dieser Beobachtungsmethoden für die verschiedenen Planeten werden besprochen, und anschließend einige allgemeine Betrachtungen über die Konstitution der Planeten angestellt. In dem Abschnitt „Die Sonne" wird nach einer kurzen Betrachtung über den inneren Aufbau und über die Theorie der thermischen Ionisation in Sternatmosphären der spektroskopische Nachweis der verschiedenen Elemente und ihre Verteilung be-

handelt. Das Studium der Form und der Intensität einzelner Spektrallinien gestattet Schlüsse auf die Häufigkeit der verschiedenen Elemente zu ziehen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche der verschiedenen Autoren werden etwas ausführlicher besprochen, wenngleich die Resultate vorläufig nur als erster Versuch zu werten sind. Das letzte Drittel des Buches ist den Fixsternen und Nebeln gewidmet. Einer einleitenden Betrachtung über den Aufbau des Kosmos folgt eine Beschreibung der verschiedenen Spektralklassen. Die Abbildung einiger typischer Spektren der verschiedenen Klassen vervollständigt die Beschreibung. Die Methode von Miß Payne zur Ermittelung der relativen Häufigkeit der Elemente wird kurz dargelegt und die Ergebnisse mit der Häufigkeit auf der Erde und in den Meteoren verglichen. Einiges über interstellare Materie, Nebel und Sternhaufen beschließt die Monographie.

Eine erschöpfende Behandlung des Stoffes kann natürlich auf 170 Seiten nicht gegeben werden. Ein ausführliches Literaturverzeichnis verweist darum auf die bezügl. Originalarbeiten. Werner Schaub.

P. Fleury, Couleurs (étude physique) et colorimétrie. No. 12 des Conférences d'actualités scientifiques et industrielles faites au conservatoire national des arts et métiers, Paris. 16×25 cm. 35 S., mit 17 Fig. Paris 1930. Librairie scientifique Hermann et Cie. Geh. Fr. 5.—.

Die zumeist von namhaften Gelehrten gehaltenen Vorträge an der genannten Pariser Kunstgewerbeschule (gegr. 1792) stehen auf einem guten Niveau populär-wissenschaftlicher Redekunst; so ist auch die vorliegende Studie durchaus lobenswert wegen ihrer erfreulich exakten Ausdrucksweise und sachlich klar durchdachten Gliederung (im Gegensatz zu so vielen analogen Vorträgen in Deutschland!). Inhaltlich wird sie dem Fachmann zwar nichts Neues, dem gebildeten Laien aber viel Anregung und ein gutes Verständnis für den Stand der heutigen praktischen Farbenlehre bringen. Die in der Überschrift und S. 6 erwähnte Absicht, die Farben „vom rein physikalischen Standpunkt" zu untersuchen, ist natürlich so zu verstehen, daß die physikalischen Grundlagen der Farbenlehre behandelt werden, da ja eine „physikalische Farbenlehre" an sich nicht existiert.

Nach kurzer Vorbemerkung (hinsichtlich der Farbentüchtigkeit des Auges vielleicht etwas zu kurz) werden in einem ersten Teil die Probleme der farbigen Lichter, sodann die der Körperfarben entwickelt; ein letztes Kapitel gibt eine knappe Übersicht über die verschiedenen Arten von Farbmeßapparaten. Stets ist die Bedeutung der Erscheinungen für den Künstler und für die Technik betont, zahlreiche beim Vortrag gemachte Experimente lassen sich nach der Schilderung leicht rekonstruieren. Bei den Farbmeßmethoden sind auch kurze Hinweise auf Genauigkeit sowie auf Vor- und Nachteile gegeben.

Aus jedem angeschnittenen Gebiet konnten bei der knapp begrenzten Darstellung natürlich nur Stichproben, niemals eine erschöpfende Behandlung geboten werden; einige Literaturhinweise, die Originalliteratur betreffend, sind erfreulich; manchem wäre vielleicht auch die Nennung einiger zusammenfassender Berichte größeren Umfanges willkommen gewesen. S. Rösch.

Handbuch der Experimentalphysik. Unter Mitwirkung v. . . . hrsg. v. W. Wien †, F. Harms und Mitarbeit v. H. Lenz. Bd. 5. Sachs, G., Plastische Verformung 134 S. mit 100 Abb. im Text. Goerens, P., Mailänder, R., Die Technischen Verfahren zur Untersuchung der Metalle und Legierungen, S. 135 bis 633. Mit 355 Abb. im Text. Lex. XIII u. 656 S. Mit 435 Abb. im Text. Leipzig 1929. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Broschiert RM 64.—, geb. RM 66.—.

1. Artikel: 1. Teil: Kristalle. 2. Teil: Kristallhaufwerke.

Der Verfasser, der sich durch eine große Zahl von Arbeiten auf dem Gebiete der Metallforschung einen bekannten Namen gemacht hat, gibt eine sehr übersichtliche Darstellung unserer derzeitigen Kenntnisse von der plastischen Verformung der Metalle. Im 1. Teile werden die Kristalle als Einzelindividuen behandelt. Ihre Herstellung auf den verschiedenen Wegen, die Bestimmung der Kristallorientierung, vor allem auch mit Hilfe von Röntgenstrahlen, die Untersuchung des Spannungszustandes im Einzelkristall bei gewissen Beanspruchungen, sowie die Fragen der Ermüdung und Erholung, der Geschwindigkeits- und Temperatureinflüsse usw. werden eingehend behandelt. Dabei wird der Versuch mit seinen einwandfreien Ergebnissen an die Spitze gestellt, woran sich ungezwungene theoretische Erörterungen anschließen. Durch ausgiebige Literaturnachweise ist dem Leser die Möglichkeit gegeben, sich über Einzelfragen, die im Überblick über das ganze Gebiet naturgemäß unterdrückt werden mußten, zu orientieren. Dasselbe gilt vom 2. Teil, in dem die Metalle als Kristallhaufwerke behandelt werden. Von diesem Standpunkte aus werden die in der Technik seit langem bekannten Erscheinungen, wie Hysteresis, Bauschingereffekt, elastische Nachwirkung usw. beleuchtet, um dadurch dem Mechanismus dieser Erscheinungen näherzukommen. Wir sind zur Zeit zweifellos noch weit von einem einwandfreien, einheitlichen Gedankenbild entfernt, das die hier einschlägigen Erscheinungen darstellen könnte. Die zur Erreichung dieses Zukunftsbildes erforderlichen Vorbereitungen werden in der Forschung der letzten Jahre mit erstaunlicher Intensität betrieben. Wenn mancher im vorliegenden Artikel vielleicht ein stärkeres Eingehen auf die theoretische Seite dieser Entwicklung wie z. B. Modellvorstellungen vermißt, so muß andererseits zugegeben werden, daß bei dem riesigen Stoff, der auf kurzem Raum zur Darstellung kommen sollte, eine Beschränkung und Grenzziehung unerläßlich war. Jedenfalls gibt der vorliegende Artikel aus der Fülle der Beobachtungen und Ergebnisse eine gutgegliederte Übersicht, für die ihm der Physiker wie der Materialprüfer dankbar sein kann.

2. Artikel: 1. Teil: Prüfung der mechanischen Eigenschaften. 2. Teil: Die Prüfung der physikalischen Eigenschaften. 3. Teil: Untersuchung der thermischen Eigenschaften und des Gefügebaues.

Für den zweiten Artikel des vorliegenden Handbuches „Die technischen Verfahren zur Prüfung und Untersuchung der Metalle und Legierungen" von P. Goerens und R. Mailänder gilt in vielen Punkten dasselbe, wie es oben für den ersten Artikel ausgeführt worden ist. Er gliedert sich in drei Teile, von denen der erste die Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Metalle sehr ausführlich behandelt. Ausgehend von einer Systematik der üblichen Prüfungsmaschinen und Meßinstrumente, wie sie in der Materialprüfung

Verwendung finden, werden die wichtigsten Prüfungsverfahren an Stäben behandelt. Besonders eingehend wird der für die Technik besonders wichtige Dauerversuch in seinen verschiedenen Abarten dargestellt. Die wichtigsten Prüfmaschinen werden in guten Abbildungen gezeigt. Im 10. Kapitel dieses ersten Teiles wird auf die verschiedenen Verfahren zur Ermittlung der Spannungsverteilung in belasteten Körpern, deren genauere Berechnung zur Zeit noch nicht möglich ist, eingegangen. Der Berichterstatter ist der Meinung, daß hierbei das Verfahren der optischen Spannungsmessung etwas zu kurz gekommen ist. Die Erfolge, die man im Mechanisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München mit einer neuen optischen Apparatur auf diese Weise erhalten hat (s. z. B. Heft 34 und 35 der „Mitteilungen" aus diesem Laboratorium) sind allerdings wohl zu jungen Datums, als daß sie hätten aufgenommen werden können. Vielleicht bietet eine Neuauflage einmal Gelegenheit hierzu. Es werden weiter die verschiedenen technologischen Prüfungen wie z. B. die Prüfung der Bearbeitbarkeit von Werkstoffen, die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung usw. erörtert. Ein Kapitel über Eigenspannungen, das die verschiedenen Arten dieser Spannungen, ihre Erzeugung und Beseitigung angibt, schließt den ersten Teil ab.

Der zweite Teil behandelt die Prüfung der physikalischen Eigenschaften. Diese spielen häufig für die Verwendung von Materialien eine mindestens ebenso große Rolle wie die Festigkeitseigenschaften, es sei nur an die Leitfähigkeit von Kupfer erinnert. Immer erfolgt die Auswahl des Materials für einen bestimmten Zweck auf Grund eines Abwägens aller in Frage kommenden Festigkeits- und physikalischen Eigenschaften, selbstverständlich auch unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit. Dementsprechend werden in diesem zweiten Teile die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der für die Technik hauptsächlich in Betracht kommenden Materialien eingehend besprochen. Hierzu gehören das spezifische Gewicht, die elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften, Wärmeausdehnung und Schwinden, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme, sowie das neuerdings durchgebildete Verfahren zum Nachweis von Fehlstellen im Material mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Gute Abbildungen erhöhen den Wert dieses Teiles, der sicher auch von vielen Physikern mit Interesse gelesen wird.

Der dritte Teil behandelt die thermischen Eigenschaften und den Gefügeaufbau der Metalle. Der Verfasser, Professor Dr. P. Goerens, der durch viele Arbeiten, insbesondere durch sein bekanntes Lehrbuch die Metallographie wesentlich gefördert hat, gibt hier einen kurzen, sehr lesenswerten Überblick über den Stand unserer Kenntnisse in der Metallographie bzw. Metallurgie. In einem einleitenden Kapitel werden hauptsächlich die thermischen Eigenschaften der Metalle behandelt, wie vor allem die wichtigen Erstarrungs-, Schmelz- und Umwandlungspunkte, die mit den Gefügeumwandlungen beim Erstarren und während der Abkühlung wesentlich im Zusammenhang stehen. Daran schließt sich ein Kapitel über den Gefügeaufbau. Es werden die üblichen Untersuchungsmethoden, unterschieden nach makroskopischen und mikroskopischen, eingehend besprochen; es folgt die Behandlung der Kristallisation und Struktur der reinen Metalle, der Zweistoff- und Mehrstofflegierungen. Ein letzter Paragraph über unerwünschte Erscheinungen im Guß, wie Lunker, Gasblasen und nichtmetallische Einschlüsse, schließt diesen Teil, der flüssig geschrieben und übersichtlich angeordnet ist, und damit den ganzen Band.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der ganze Band in allen seinen Teilen vorzüglich gelungen ist. Es ist sehr erfreulich, daß diese für die Technik sehr wichtigen Gebiete eine so eingehende und glückliche Behandlung in einem Handbuch der Experimentalphysik gefunden haben. Es ist ein Zeichen dafür, daß sich die Physik wieder ihrer eigenen Sprößlinge erinnert, die lange Zeit von Physikern nicht beachtet, in der Technik einen Unterschlupf gefunden und sich dort mächtig entwickelt haben, nun aber als gleichberechtigt mit anderen Teilen der Physik in dem weitergespannten Rahmen der Experimentalphysik wieder Aufnahme gefunden haben.

L. Föppl.

August Leonhard Bernouilli, Physikalisch-Chemisches Praktikum. Gr.-8°. XII u. 147 S., mit 28 Figuren und 1 Tafel. 1. Aufl. Stuttgart 1930. F. Enke. Geh. RM 7.—, geb. RM 8.50.

Besonders zu begrüßen ist der pädagogische Plan, nach dem der Verfasser seinen Stoff anordnet. Die Aufgaben sollen vom Leichteren zum Schwereren aufsteigend einen vollständigen Lehrgang der physikalischen Chemie darstellen. Die Auswahl der Aufgaben, die zur Erreichung dieses Zieles dienen sollen, ist naturgemäß Geschmacksache, jedoch ist das Fehlen so fundamentaler Aufgaben wie die Messung der Leitfähigkeit verdünnter Elektrolyte, die Messung elektromotorischer Kräfte, die H^+-Ionenkonzentrationsbestimmung in jedem Falle zu bedauern. Durch Hinzufügen eines Registers und durch Angabe der wichtigsten Lehrbücher für die einzelnen Gebiete würde der Wert des Büchelchens steigen, ebenso durch die Vermeidung einiger Nachlässigkeiten im Satz, z. B. vier verschiedener Bezeichnungen für den Briggschen Logarithmus.

G. Wagner.

L. Bieberbach, Lehrbuch der Funktionentheorie. II. Band. Moderne Funktionentheorie. Gr.-8°. VI u. 370 S., mit 47 Figuren. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig und Berlin 1931. B. G. Teubner. Geb. RM 20.—.

Man muß dem Verfasser Dank wissen, daß er es mit dem angezeigten Werk unternommen hat, moderne und modernste Ergebnisse der komplexen Funktionentheorie einem weiteren Leserkreis zugänglich zu machen. Der rasche Absatz (1. Auflage 1927) zeigt, wie gut ihm dies gelungen ist. In die Neuauflage ist u. a. der Blochsche Satz aufgenommen; ferner ist eine Reihe von Vereinfachungen und Verbesserungen zu verzeichnen. Als Leser kommen natürlich nur funktionentheoretisch weitergehend Interessierte in Frage. Inhalt: Konforme Abbildung. Elliptische Modulfunktion. Beschränkte Funktionen. Uniformisierung. Picardscher Satz. Ganze Funktionen. Analytische Fortsetzung. Riemannsche Zetafunktion.

Haupt.

H. **Sarnetzky, Grundzüge der Luft- und Erdbildmessung.** (Sammlung Bornträger Bd. 14) 8°. 236 S. Berlin 1928. Gebr. Borntraeger. Geb. RM 12.—.

P. **Gast, Vorlesungen über Photogrammetrie.** Gr.-8°. 328 S., mit 182 Fig. Leipzig 1930. J. A. Barth. Geh. RM 36.—, geb. RM 38.50.

R. **Hugershoff, Photogrammetrie und Luftbildwesen.** Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie von A. Hay. Bd. VIII. 264 S., mit 271 Abb. Wien 1930. J. Springer. Geh. RM 28.—, geb. RM 30.80.

O. v. **Gruber, Ferienkurs in Photogrammetrie.** Gr.-8°. 510 S., mit 353 Abb. u. Karte. Stuttgart 1930. K. Wittwer. Geb. RM 30.—.

Von den vier Büchern über Photogrammetrie, die diese junge Wissenschaft in ziemlichem Umfange, aber stets mit Betonung der Anwendung auf Vermessungsarbeiten behandeln, wendet sich das von Sarnetzky in erster Linie an Verwaltungsbeamte und ausführende Techniker von Stadtverwaltungen und es ist zur Aufklärung in diesem Kreise wohl geeignet. Die Vorlesungen von P. Gast sind rechnerisch ausführlich und streng unterbaut; sie gehen auf die Fehlertheorie der Methoden und Apparate umständlich ein und behandeln auch die optischen und photographischen Voraussetzungen der Photogrammetrie mit großer Sorgfalt. Das Hugershoffsche Buch stammt aus der Werkstatt eines der originellsten und erfolgreichsten Konstrukteure von photogrammetrischen Geräten und ist gespickt mit eigenen und fremden Erfindungsgedanken konstruktiver Art, hinter denen die Theorie mehr zurücktritt. Bei der Riesenfülle des verarbeiteten Stoffes fehlt es natürlich nicht an Einseitigkeiten, besonders im historischen Teil. Als Gegengewicht hierzu ist das Sammelwerk O. v. Grubers: Ferienkurs in Photogrammetrie (Stuttgart 1930) zu empfehlen, in dem einerseits gründliche Sachkenntnis von Spezialisten des Zeißwerkes in Jena, andrerseits der wissenschaftliche Geist, der in diesem Institut weht, zum Ausdruck kommt.

S. Finsterwalder.

A. **March, Die Grundlagen der Quantenmechanik.** 2. vollkommen umgearbeitete Auflage von Theorie der Strahlung und Materie. 293 S., mit 6 Figuren. Leipzig 1931. Joh. Ambrosius Barth. Brosch. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Die vorliegende Darstellung der Quantenmechanik zeichnet sich durch den einfachen und klaren Ton, in dem sie gehalten ist, in vorteilhaftester Weise aus. Was sie als einführendes Lehrbuch besonders empfehlenswert machen dürfte, ist der Umstand, daß sie sich nicht bloß mit einer lückenlosen Entwicklung der wichtigsten Zusammenhänge zufrieden gibt, sondern immer wieder, sei es in Fußnoten, sei es im Text selbst, auf Schwierigkeiten eingeht, die dem Leser während der Lektüre auftauchen könnten und ihre Lösung andeutet.

In diesem Sinne wird denn auch dem wohl schwierigsten Teil der Quantenmechanik, dem Ausbau ihrer begrifflichen Grundlagen im ersten Kapitel über die Mechanik des einzelnen Massenpunktes der ihm gebührende Raum zuteil. Ausgehend von den Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelationen und dem daraus folgenden Versagen des klassischen Kausalprinzips wird die de Broglie sche Welle und Schrödingergleichung einer Partikel eingeführt; der Anschluß an die klassischen Vorstellungen wird durch eine besonders ausführliche Diskussion der Methode der Wellenpakete erleichtert. Daß die Ausdrucksweise nicht immer ganz streng ist (etwa, wenn gesagt wird, daß ein Körper seine Geschwindigkeit in unkontrollierbarer Weise verändert, sooft wir ihn anschauen, statt, sooft wir ihn zum Zwecke des Anschauens beleuchten) wird in diesem ersten, einführenden Kapitel nicht weiter stören. Das zweite Kapitel liefert die zu den de Broglie schen Überlegungen beim Elektron analoge Einführung der Lichtquanten in der Strahlung. Im dritten Kapitel, bei der Besprechung einiger einfacher stationärer Zustände, wird wieder besonderer Wert auf den korrespondenzmäßigen Zusammenhang mit der klassischen Theorie gelegt. Das vierte Kapitel enthält die Theorie der Matrizen in der üblichen Form; durch ihre Interpretation als Transformationen im Hilbertschen Raum und den bekannten Begriff des reinen Falles wird dafür gesorgt, daß auch hier der Kontakt mit der physikalischen Realität niemals verloren geht. Die folgenden Kapitel enthalten die Störungstheorie, einen verhältnismäßig kurzen Abschnitt über das Mehrkörperproblem und eine hübsche Darstellung der Quantenmechanik der Wellenfelder; in letzterer werden auch die Schwierigkeiten nicht verschwiegen, die der heutigen Theorie noch im Wege stehen.

Das leichtfaßliche und anregende Buch kann zur Lektüre bestens empfohlen werden. Durch seine Literaturangaben gibt es überall die Möglichkeit, die erworbenen Kenntnisse zu vertiefen.

Bloch.

H. **Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik.** 2. umgearb. Auflage. 8°. XI, 366 S. Leipzig 1931. S. Hirzel. Brosch. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Der Aufbau des Buches ist im wesentlichen derselbe geblieben, wie in der ersten Auflage, aber es ist doch einiges hinzugekommen, das einerseits die Verständlichkeit erhöht, andererseits zur Vollständigkeit beiträgt. Im ersten Kapitel werden die Grundlagen der Matrizenrechnung, im zweiten diejenigen der Quantenmechanik besprochen. In diesen Teilen ist nichts geändert worden. Im dritten Kapitel kommt dann die Gruppentheorie daran. Hier wirkt es sehr angenehm, daß gleich am Anfang ein Beispiel für die Darstellung einer Gruppe und für die Ausreduktion eingefügt ist (Clebsch-Gordansche Reihe). Im vierten Kapitel wird die Gruppentheorie auf die Quantenmechanik angewendet. Neu ist hier, daß im Anschluß an die Heisenberg-Paulischen Arbeiten die Quantisierung der Wellengleichung (Supraquantelung) besprochen wird. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Rolle des Energieimpulssatzes in der Quantenmechanik klarer zu machen (wie dies auch in der Heisenberg-Paulischen Arbeit geschehen ist). Im fünften Kapitel ist die Permutationsgruppe mitsamt ihren Anwendungen nochmals ausführlich besprochen. Besonders hervorgehoben wird hier die Anwendung auf die chemische Bindung. (Der Verfasser hat übrigens die Quantenchemie seit dem Erscheinen der Neuauflage wesentlich vereinfacht und verallgemeinert.) Das fünfte Kapitel ist in der neuen Fassung viel einfacher geworden.

Im ganzen kann man sagen, daß die zweite Auflage neben den Vorzügen der ersten Auflage: der Eleganz und des Ideenreichtums nun auch die gute Eigenschaft der größeren Verständlichkeit besitzt. Trotzdem bleibt das Durchlesen des Buches eine harte Arbeit, aber sie ist lohnend, besonders für den, der Freude daran hat, wenn etwas nicht nur richtig, sondern auch schön gesagt ist. Diese Schönheit ist bei Weyl durchaus nicht äußerlich. Sie ist vielmehr darin zu suchen, daß er das Rechnerische nach Möglichkeit ausschaltet und das Mathematisch-Begriffliche in den Vordergrund stellt. Und so lernt man aus dem Buche das, was doch das schwierigste und nützlichste ist: nämlich das begriffliche Denken.

E. Teller.

H. Feigl, Theorie und Erfahrung in der Physik. (Wissen und Wirken. Einzelschriften zu den Grundfragen des Erkennens und Schaffens, herausgegeben von E. Ungerer, Bd. 58.) 8°. 142 S. Karlsruhe 1929. G. Braun. Kart. RM 4.—.

Eine Behandlung des Verhältnisses von Theorie und Erfahrung in der Physik ist sehr notwendig und wichtig. Für die empiristische Einstellung erledigt sich dieses Problem allerdings in ein paar Zeilen. Wenn alle Messungszahlen einfach aus der „Natur" entnommen werden, so ist darüber eigentlich nichts weiter für den Empiristen zu sagen. Dieser Umstand macht sich in diesem Büchlein aufs stärkste geltend, wenn es auch ein unbestreitbares Verdienst des Verfassers ist, wenigstens durch den Titel auf die Wichtigkeit des Problems erneut hingewiesen zu haben. Die Schrift zerfällt in drei Teile. Im ersten Teil (35 S.) wird die empiristisch-sensualistisch-logizistische Erkenntnistheorie des sog. Wiener Kreises dogmatisch vorgetragen, wie wenn es sich um bewiesene Dinge handeln würde. Im zweiten Teil (59 S.) wird eine kursorische pseudopopuläre Schilderung der jetzt im Vordergrunde stehenden Teile der theoretischen Physik im Hinblick auf historische und logisch-methodische Gesichtspunkte gegeben, die manche gute Formulierung enthält, aber öfters mit Suggestivbegriffen arbeitet und nur innerhalb der Theorie bleibt (denn mit der bloßen Anführung experimenteller Resultate ist doch das Problem der Erfahrung nicht behandelt). Der einzige Teil, wo das Thema des Titels wirklich berührt wird, ist der dritte (45 S.). Aber auch hier wird eigentlich nur das Verfahren der Hypothesenforschung behandelt, wie es bei der Untersuchung neuer Gebiete der Physik zur Anwendung kommt. Die eigentlichen Bausteine und Fundamente des Physikalischen, wie sie die Basis der Verbindung mit dem Realen bilden, werden nicht berührt.

Verf. führt sein empiristisches Glaubensbekenntnis von Anfang an dogmatisch ein (4. 12.). Er sieht richtig (10.), daß weder Erfahrung noch Logik die Allgemeinheit physikalischer Sätze wirklich begründen kann, übersieht aber, daß Ref. eine dritte Methode angegeben hat (die des „Herstellungsapriori"), die alles Gewünschte leistet. Er glaubt zwar diese Methode in Teil III zu behandeln und zu widerlegen, mißversteht sie aber völlig, indem er sie als eine rein geistige ansieht, während sie doch wesentlich manuell ist. Gerade diese manuelle Seite, welche den Kern der „Erfahrungs"-Seite des Physikalischen, nämlich in der Herstellung der Apparate, auf denen alle Messung beruht, trifft, wird in der ganzen Schrift überhaupt nicht berührt. (Charakteristisch ist, daß Verf. von den Schriften des Ref., die doch gerade das Titelproblem dauernd behandeln, nur eine von 1921 anführt, während das Buch über das Experiment, das Mitte 1928 erschien, ihm entgangen zu sein scheint). Verf. spricht (100) von Idealisierungen, und sieht nicht, daß jede solche eine apriorische Bestimmung benötigt, in welcher Richtung sie ausgeübt werden soll, ohne welche der Ausdruck völlig nichtssagend ist. Er bezeichnet ohne weiteres den unbewiesenen dogmatischen Empirismus des Wiener Kreises, der in seiner Konzentration auf die enge logizistische Seite des Denkens gerade an der Wirklichkeit völlig vorbei geht, durch Gefühlsargumente als die „gesunde, natürliche Einstellung" (27. 102.). Das, was er als „Konventionalismus" bezeichnet, dessen Bekämpfung der dritte Teil hauptsächlich gewidmet ist, findet sich nirgends so in der Literatur vertreten, die ihm hier zum großen Teil unzugänglich oder unverständlich geblieben zu sein scheint (Ref. ist selbst nicht Konventionalist, wie hier fälschlich behauptet wird). Daß man die Axiome der Geometrie als „Definition des starren Körpers" betrachten könne, hat schon Wellstein widerlegt (106). Verf. erkennt nicht, daß das Wort „Zuordnungsdefinition" ganz vage ist, solange nicht gesagt wird, wie die Realdinge, denen Begriffe zugeordnet werden, selbst bestimmt werden, was hier nicht geschieht. Damit bleibt aber die Realseite eigentlich unbehandelt (113). Philosophisch ist Verf. Sensualist. Er akzeptiert die (durchaus überwindbare) Machsche Auffassung der Welt als eines Haufens von „Sinnesflecken" (14). Er unterscheidet nicht zwischen Vorgängen an einem Einzelkörper und Allgemeingesetzen. So ist ihm (35) die Beobachtung des jährlichen Laufes der Sonne, die doch ein Einzelkörper ist, das Urbeispiel eines experimentellen „Gesetzes". S. 48 spricht er von der begrenzten Gültigkeit der experimentellen Gesetze, behauptet aber auf der nächsten Seite, daß das Energieprinzip durch die Erfahrung strenge Gültigkeit besitze. Vom philosophischen Gesichtspunkte aus wären erhebliche Korrekturen anzubringen an der Verwendung philosophischer Fachausdrücke, wie Idealismus, Realismus usw.

Vielleicht würde der Verf. sagen, daß es bei einer populären Darstellung auf solche Unebenheiten nicht ankomme. Ich glaube aber, daß dies eine prinzipiell falsche Einstellung wäre. Die ganze Sammlung ist nicht im gewöhnlichen Sinne populär und die vom Verf. behandelten Probleme sind so schwer und kompliziert, daß eine eigentlich populäre Darstellung derselben sinnlos ist. Wie will man etwas, das die Wissenschaft selbst noch nicht geklärt hat, „populär" behandeln? Es besteht die Gefahr, daß solcher Begriff von Popularität zu einem Schilde werde, um sich ein Alibi gegen die Forderung, auch in den mehr philosophischen Teilen der Physik wissenschaftliche Genauigkeit und Strenge des erkenntnistheoretischen Denkens durchzuführen, zu verschaffen. Sicher hat der Verfasser in gutem Glauben das Beste gegeben, was von seinem unbewußt voreingenommenen Standpunkt aus möglich war, und wer nichts anderes verlangt, als eine geistreiche Erzählung einiger Vorgänge der neueren theoretischen Physik mit eingestreuten logisch-methodischen Bemerkungen, wird an dem Büchlein sicher eine erfreuliche Lektüre finden.

Hugo Dingler.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften". Band IX, Gr. 8°. 341 S. mit 160 Fig. Berlin. J. Springer. RM 28.—, Geb. 29.40.

Ursprünglich erstrebten die „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" das Ziel, verhältnis-

mäßig leicht verständliche zusammenfassende Abhandlungen zu bringen, um durch diese auch Leser, die der Materie an sich ferner stehen, z. B. Biologen und Mediziner, über den Gesamtfortschritt der sog. exakten Naturwissenschaften auf dem Laufenden zu halten. Allmählich ist indessen das behandelte Stoffgebiet mehr und mehr auf die Fächer Astronomie, Astro- und Geophysik, sowie reine und angewandte Physik eingeschränkt worden, während sich das Niveau der einzelnen Artikel merklich gehoben hat. Hierdurch sind dieselben zwar im großen ganzen für den Fernerstehenden etwas zu schwer verständlich geworden, dagegen hat ihr Wert für den eigentlichen Fachmann (im weiteren Sinne) sicherlich an Wert gewonnen. Gerade dem Physiker, der ja selbst meist nur auf einem relativ engen Gebiete produktiv zu arbeiten imstande ist, wird eine derartige Darstellung über Nachbargebiete, mit denen er sich selbst nicht dauernd beschäftigen kann, deren Entwicklung für ihn aber doch häufig von Interesse ist, außerordentlich willkommen sein.

Der vorliegende neunte Band enthält im ganzen sechs Abhandlungen:

Fr. Becker, Potsdam, berichtet über „Interstellare Massen und die Absorption des Sternenlichtes im Weltraum". Das Problem ist für die Abschätzung des Abstandes weit entfernter Fixsterne und Nebel und damit für unsere Vorstellungen über den Aufbau des gesamten Sternensystems von größter Bedeutung; freilich gelangt der Verf. zu dem Ergebnis, daß „die Situation gegenwärtig im ganzen wenig befriedigend ist. Zwar darf an zahlreichen Stellen des Weltraumes das Vorhandensein von absorbierenden Wolken, die vermutlich aus meteoritischen Brocken bestehen, als sichergestellt gelten, doch reichen diese Tatsachen nicht aus, um eine Revision unserer Anschauungen über den Aufbau des Milchstraßensystems zu erzwingen; immerhin muß vor einem allzugroßen Optimismus, daß sich diese dauernd aufrechterhalten lassen, gewarnt werden".

Der zweite von J. Bartels, Berlin-Eberswalde verfaßte Artikel behandelt den „geophysikalischen Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung". Die Ergebnisse, zu denen der Verf. gelangt, und die in dem Artikel ausführlich besprochen werden, lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen:

Die normalen meteorologischen Erscheinungen werden durch die Veränderungen auf der Sonnenoberfläche im allgemeinen nur wenig beeinflußt, wenn es auch nicht an eigentümlichen Korrelationen fehlt; z. B. zeigt die jeweilige Größe des Wasserstandes des Viktoriasees, d. h. die Menge des Niederschlags in Zentralafrika, einen recht auffallenden Parallelismus zu der Zahl der Sonnenflecken. Deutlich bemerkbar machen sich dagegen Schwankungen der ultravioletten Strahlung und vor allem der Korpuskularstrahlung, die in den höchsten Atmosphärenschichten absorbiert wird und hier allerhand Erscheinungen hervorruft (vor allem erdmagnetische Stürme, Polarlicht u. dgl.), die auf der Erdoberfläche leicht beobachtet werden können und deren weiteres Studium wichtige Aufschlüsse verspricht, sowohl über die solaren Vorgänge selbst, als auch über die Art und Weise, wie die Erdatmosphäre auf diese reagiert.

Ein Artikel aus der Feder von E. Rupp, Berlin, bietet einen recht guten Überblick über das erst seit einigen Jahren bekannte Phänomen der Elektronenbeugung. Die Zusammenstellung, die sich vor allem zur Aufgabe macht, die experimentellen Methoden zu schildern, wirkt insbesondere dadurch eindrucksvoll, weil sie die unerwartet große Vielseitigkeit des neu erschlossenen Gebietes zeigt. Als Beispiele für einige wichtige (anderweitig z. T. schwer zugängliche) physikalische Konstanten, die sich mit Hilfe von Elektronenbeugungsversuchen ermitteln lassen, seien nur erwähnt: Der sog. Atomformfaktor, die Struktur gasförmiger Molekeln (Abstände der Atomkerne) sowie dünnster absorbierter Grenzflächenschichten, das sog. innere Potential der Metalle.

Über „Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns" berichtet F. G. Houtermans, Charlottenburg. Bekanntlich bieten nur relativ wenige Phänomene einen empirischen Zugang zu einer Erforschung der Atomkerne, und zwar:

1. Das genaue Atomgewicht der Elemente bzw. ihrer Isotopen.

2. Der natürliche und künstliche Atomzerfall (Radioaktivität und Atomzertrümmerung).

3. Die Hyperfeinstruktur der Linien- und Bandenspektren.

Obgleich sich der Verf. auf eine Wiedergabe der beiden erstgenannten Phänomene vom Standpunkt der neueren Theorien beschränkt, ist der Inhalt der mit einigen wertvollen Tabellen ausgestatteten Abhandlung so reichhaltig, daß hier leider auf eine Besprechung von irgendwelchen Einzelheiten verzichtet werden muß. Doch mögen wenigstens diejenigen Sätze des Verfassers wiedergegeben werden, in denen er die wesentlichsten Ergebnisse und den gegenwärtigen Stand der gesamten Kernstrukturforschung schildert: „In einigen wichtigen Einzelfragen der Kernstruktur, wie bei der Theorie des α-Zerfalls, beim Verständnis der Zahl und der Massendefekte der Isotopen und der künstlichen Umwandlung von Elementen konnte die Quantentheorie in ihrer jüngsten Form, der Quantenmechanik, gewisse z. T. bedeutende Fortschritte erzielen. Doch ist durch die Entdeckung der Ungültigkeit des Energiesatzes in der gewohnten Form für β-Teilchen ein neues, scheinbar unüberwindliches Hindernis aufgetaucht, das wohl kaum beseitigt werden kann, bevor eine endgültige und widerspruchsfreie Formulierung der quantenmechanischen Theorie selbst (unter Einbeziehung der Relativitätstheorie, d. Ref.) vorliegt. Erst dann kann sich entscheiden, ob auch in der Kernphysik die Forderung nach der Universalität der Naturgesetze erfüllbar ist, ohne daß eine ganz neue, eigens den Kernvorgängen angepaßte „Kernmechanik" nötig wäre."

„Fünfundzwanzig Jahre Nernstsscher Wärmesatz" betitelt sich ein von F. Simon, Breslau, verfaßter Artikel, in welchem vor allem die aus den letzten zehn Jahren stammenden mit dem Nernstschen Theorem zusammenhängenden Probleme besprochen werden. Während bis dahin die meisten Fachgenossen geneigt waren, in dem Nernstschen Satz ein allgemein und streng gültiges thermodynamisches Gesetz zu erblicken, waren später, namentlich bei chemischen Reaktionen in kondensierten Systemen, einige nicht unbedenkliche Widersprüche aufgedeckt worden. Nach der Darstellung des Verf. gewinnt es den Anschein, als ob diese Widersprüche gegenwärtig bereits sämtlich zum mindesten prinzipiell überwunden seien, was nach Ansicht des Ref. wohl etwas zu optimistisch ist. Wenn auch infolge neuerer quantenmechanischer Erkenntnisse (Ortho- und Parawasserstoff) sicherlich eine wesentliche Klärung und Annäherung bisher einander entgegenstehender Ansichten eingetreten ist, so zeigt doch eine kürzlich erschienene Abhandlung G. Ludloffs (Zeitschr. f. Phys. **68**, 433, 1931), daß offenbar immer noch einige konkrete Differenzpunkte bestehen. Aber auch hinsichtlich der allgemeinen Frage,

ob das Nernstsche Theorem als ein thermodynamisches Grundprinzip anzusehen und den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre völlig gleichzustellen sei, gehen die Ansichten noch auseinander.

Der Verf. vertritt folgenden Standpunkt: Zwar ist der Nernstsche Satz bei einer Reihe von Stoffen, und zwar sog. „eingefrorenen Phasen" (unterkühlte Flüssigkeiten usw.) nicht anwendbar, doch versagt hier auch der zweite Hauptsatz; die fraglichen Stoffe sind daher aus der gesamten Thermodynamik auszuschließen. Indessen scheint dem Ref. der Beweis des Verf. daß der zweite Hauptsatz für derartige Stoffe tatsächlich ungültig, d. h. daß die Entropie hier in makroskopischen Bereichen keine eindeutige Zustandsfunktion sei, nicht überzeugend (vgl. hierzu auch Raschewsky, Zeitschr. f. Phys. **67**, 531, 1931); er möchte daher, wie auch verschiedene andere Fachgenossen (vgl. z. B. Ph. Kohnstamm, Lehrbuch d. Thermostatik, Band 1, S. 261) in dem Nernstschen Theorem lieber einen wichtigen, aber auf reine kristallisierte Stoffe beschränkten statistischen Grundsatz erblicken.

Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen berichtet schließlich K. Kohl, Erlangen. Der Beitrag ist — auch für den Fachmann des engeren Gebietes — von besonderem Wert, da in ihm eine Reihe von bisher unveröffentlichten Meßmethoden und Ergebnissen aus dem Institut des Verf. besprochen werden. Daß die sog. Ultrakurzwellen, deren Wellenlänge (bei Erzeugung durch Senderöhren) bis zu wenigen Zentimeter hinabreicht, für den Experimentalphysiker und Physikochemiker von Bedeutung sind (vor allem zur Messung von Dielektrizitätskonstanten) bedarf kaum einer Erwähnung; doch bietet der offenbar recht eigentümliche Vorgang der Schwingungserzeugung auch dem Theoretiker einige interessante Probleme, die z. T. noch nicht völlig geklärt sind und nach Ansicht des Verf. evtl. sogar in die Quantentheorie übergreifen könnten. In praktischer Hinsicht, vor allem für die Navigation, verdienen die Ultrakurzwellen infolge ihrer Mittelstellung zwischen optischen Wellen und den bisher bei der drahtlosen Nachrichtenübermittlung benutzten elektrischen Wellen größte Beachtung, da sie auf der einen Seite eine ziemlich scharf gerichtete Sendung (mittels großer Parabolspiegel) ermöglichen, auf der anderen Seite eine undurchsichtige Atmosphäre (Nebel) leicht zu durchdringen vermögen. Eucken.

A. G. Webster u. G. Szegő, Partielle Differentialgleichungen der mathematischen Physik. VII u. 528 S., mit 98 Figuren. Leipzig 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 28.—.

Das Werk ist in erster Linie als Lehrbuch gedacht. Als solches wird es gekennzeichnet durch die sorgfältige Durchführung aller in Frage kommenden Rechnungen, was die Verständlichkeit des Buches wesentlich erhöht, wenn auch die Lektüre dadurch weniger angenehm wird. Es wird aber nicht nur ein Überblick über die klassischen Methoden und Hilfsmittel der mathematischen Physik gegeben, sondern es wird auch versucht, durch Anwendung verschiedener Methoden auf dasselbe Problem dem Leser ein Gefühl für die Anwendbarkeit und Tragweite der verschiedenen Methoden zu geben. Es wird auch eine möglichste Verschmelzung vom mathematischen und physikalischen Gesichtspunkt angestrebt, so, daß nicht nur die Lösungsmethoden angegeben werden, sondern man auch sieht, wie die physikalischen Fragestellungen zur Ausbildung neuer Methoden in der Mathematik Anlaß geben. Sehr angenehm ist, daß in dem ersten Kapitel die Gleichungen zusammengestellt werden, die in den verschiedenen Gebieten der Physik vorkommen. Dadurch wird erreicht, daß später bei der Behandlung der einzelnen Methoden man die Fragestellungen, worauf diese Methoden angewendet werden können, immer vor Augen hat. In den späteren Kapiteln werden dann besonders ausführlich behandelt: die Fouriersche Entwicklung, die Griensche Funktion und schließlich die Besselsche, Lamésche und Kugelfunktion. Etwas kürzer wird auf die Theorie der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung, auf die Riemann-Volterrasche Integrationsmethode und auf die Theorie der Integralgleichungen eingegangen. Die in der letzten Zeit für die Physik so bedeutsam gewordenen Eigenwertprobleme werden kaum berührt. Aber diese Methoden sind ja noch in Entwicklung begriffen und das Buch will ja in erster Linie über die gesicherten klassischen Methoden berichten.

E. Teller.

H. Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie. II. Teil. 148 S., mit 4 Fig. 4. verb. Auflage. (Sammlung Göschen Nr. 698). Berlin u. Leipzig 1930. Walter de Gruyter u. Co. RM 1.80.

Die Darstellung Kauffmanns ist neu durchgearbeitet, sie enthält in fünf Abschnitten: Chemische Konstitution, Thermochemie, Elektrochemie, Photochemie, Eigenschaften der Atome, kurz zusammengefaßt wichtige Gedankengänge der physikalischen Chemie. Gerade bei der gebotenen Kürze bedauert man, daß nicht einige der ganz wichtigen Dinge durch das ohne lange Erläuterungen überzeugungskräftige Hilfsmittel graphischer Darstellung belebt werden; etwa Affinität und Wärmetönung als Temperaturfunktionen zum Text des zweiten und dritten Hauptsatzes, oder die Anregungsstufen des *H*-Atoms für die Grundvorstellungen wichtigster optischer und photochemischer Erscheinungen. L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Hochschule für Welthandel in Wien Dr. Artur Kutzelnigg für Enzyklopädie der Chemie und chemische Technologie, an der Universität Marburg Dr. Ing. H. Kneser für Physik, an der Universität Bonn Dr. Wilhelm Schmitz und Dr. Th. Dreisch für Physik, an der Universität Zürich Dr. K. Zuber für Physik.

Ernannt: Professor Dr. W. Fuchs in Berlin zum ord. Professor für technische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, der Privatdozent der Chemie an der Universität Berlin Dr. Ludwig Wolf, der Privatdozent für Physik und Elektrotechnik an der Universität Münster Dr. Georg Siemens in Essen, der Privatdozent für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Werner Kuhn zu a. o. Professoren an den gleichen Hochschulen.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor für chemische Technologie an der Universität Heidelberg Geh. Hofrat Dr. August Bernthsen, der Professor der physikalischen Chemie und Elektrochemie an der Universität Krakau Dr. Bohdan v. Szyszkowski.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.